

## فصل شانزدهم

### شیمی فیزیک آلی

#### اثرات ایزوتوبی (Isotopic effect)

هیدروژن تنها عنصری است که جرم ایزوتوب‌هایش یعنی دوتریم و تریتیم به ترتیب دو برابر و سه برابر است.

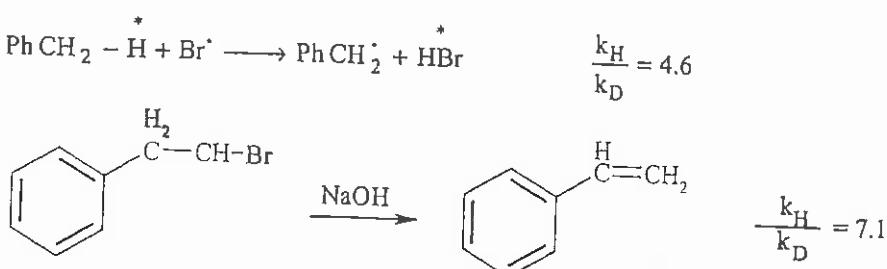


بنابراین مقایسه سه پیوند  $\text{C}-\text{H}$  و  $\text{C}-\text{D}$  و  $\text{C}-\text{T}$  نشان می‌دهد که انرژی پیوند  $\text{C}-\text{D}$  و  $\text{C}-\text{T}$  بسیار بیشتر از  $\text{C}-\text{H}$  است. برای بقیه عناصرها چون نسبت جرم ایزوتوب به جرم خود عنصر بالا نیست، تفاوت چندانی نیز در انرژی پیوند مشاهده نمی‌شود. بنابراین در شیمی آلی منظور از اثرات ایزوتوبی بررسی اثر جابه‌جا شدن هیدروژن با دوتریم است. یعنی اگر در واکنشی به جای هیدروژن، دوتریم قرار دهیم و سرعت واکنش تغییر کند به این اثر، اثر ایزوتوبی می‌گوئیم. به طور کلی دو نوع اثر ایزوتوبی نوع اول و نوع دوم داریم.

اثر ایزوتوبی نوع اول: اگر در مرحله تعیین کننده سرعت واکنش، پیوند بین هیدروژن و مرکز واکنش شکسته شود اثر ایزوتوبی

نوع اول مشاهده می‌شود. یعنی این‌که اگر به جای هیدروژن،  $\text{D}$  قرار دهیم سرعت واکنش کاهش زیادی پیدا می‌کند.

مثال :



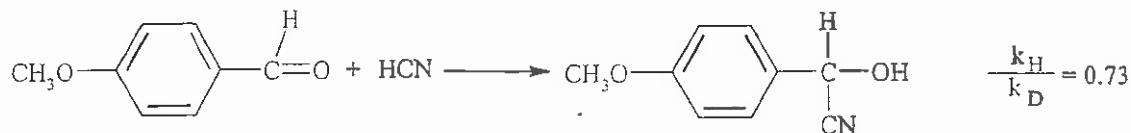
یعنی که ثابت سرعت واکنش دوم، وقتی که به کربن کنار حلقه H وصل باشد، در مقایسه با ثابت سرعت وقتی که به کربن کنار حلقه فنیل دوتیریم متصل است ۷.۱ برابر می‌باشد.

به طور کلی وقتی که  $2 \geq \frac{k_H}{k_D}$  باشد اثر ایزوتوپی نوع اول است. یعنی که پیوند H - C در مرحله تعیین کننده سرعت شکته می‌شود.

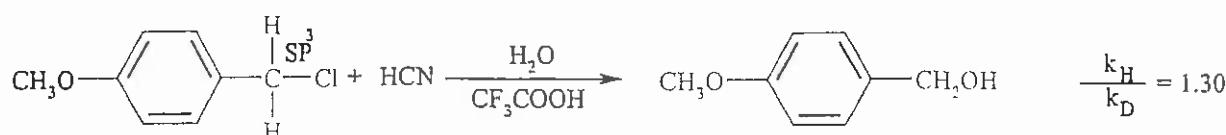
اثر ایزوتوپی نوع دوم: هرگاه مرکز واکنش جای دیگری باشد اما عوض کردن هیدروژن با دوتیریم روی سرعت واکنش تأثیر بگذارد به آن اثر ایزوتوپی نوع دوم می‌گوئیم. به علاوه هنگامی که پیوند H - C در واکنشی در مرحله تعیین کننده سرعت شکته نشود اثر ایزوتوپی نوع دوم است. در اثر ایزوتوپی نوع دوم معمولاً هیبریداسیون مرکز واکنش تغییر می‌کند.

به طور کلی وقتی که  $2 < \frac{k_H}{k_D} 0$  باشد اثر ایزوتوپی نوع دوم است.

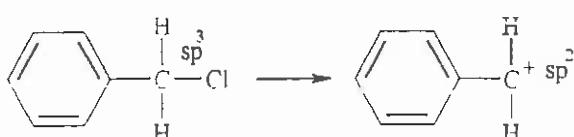
و هنگامی که در حالت گذار کربن  $sp^3$  به  $sp^2$  تبدیل شود اثر ایزوتوپی نوع دوم بین ۱ و ۲ خواهد بود و اگر در حالت گذار کربن  $sp^2$  به  $sp^3$  تبدیل شود اثر ایزوتوپی کوچک‌تر از ۱ خواهد بود. مثلاً در واکنش زیر، درجه پیوندی کربن در حالت گذار افزایش یافته است. یعنی از  $sp^2$  به  $sp^3$  تبدیل شده است، پس  $\frac{k_H}{k_D} = 0.73$  است.



نکته: اثر ایزوتوپی در تعیین مکانیسم واکنش به ما کمک می‌کند مثلاً واکنش زیر را در نظر بگیرید:



برای این واکنش دو مکانیسم  $S_N1$  و  $S_N2$  قابل تصور است. در مکانیسم  $S_N1$  ابتدا کربوکاتیون بنزیلی تشکیل می‌شود. پس در حالت گذار مرحله تعیین کننده سرعت هیبریداسیون کربن مرکز واکنش از  $sp^3$  به  $sp^2$  تغییر کرده است.



که با اثر ایزوتوپی نتائج داده شده مطابقت دارد.

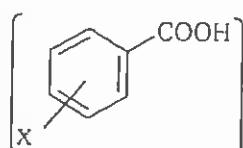
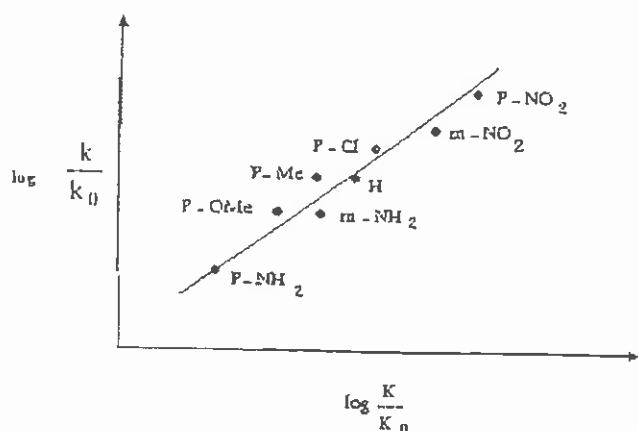
معادله هامیلتون:

بک اسحاقی می‌تواند بر روی سرعت دک واکنش سمبایی مؤثر باشد مثلاً بیرونی واکنش حاصلی الکتروعنی را سبزه از سری اتحام می‌دهد بک اسحاقی ایرانی ۱۱ سه طبقه رز اعمال می‌کند.

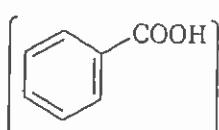
- ۱- اثر اثابی که دادن یا گرفتن الکترون از طریق بیوند  $\sigma$  است.
- ۲- اثر رزونانسی که دادن یا گرفتن الکترون از طریق بیوند  $\pi$  است.
- ۳- ابر میدانی که تابع اندازه و شکل استخلاف است و از طریق فضا اعمال می‌شود.
- هدف اصلی معادله هامت روشن ساختن سهم اثرات القایی و رزونانسی در تعییرات انرژی آزاد ( $\Delta H^\circ$ ) یک واکنش و هم‌حنین برقرار کردن یک رابطه کمی در واکنش تیمیابی است.

می‌توانیم اثرات القایی را بر روی قدرت اسیدی بنزوئیک اسید بررسی کنیم. می‌بینیم که قرار دادن کرووهای کشنده الکترون، به خصوص در موقعیت ارنو و پارا قدرت اسیدی بنزوئیک اسید افزایش می‌دهد و گروه‌های الکترون دهنده آن را کاهش می‌دهند. بنابراین می‌توان با اندازه‌گیری اثر استخلاف روی کمیتی نظری  $\text{PK}_\text{a}$  به مقیاس کمی از توانایی نسبی الکترون دهنده‌گی یا کشندگی پی‌برد. هامت برای اولین بار که در سال ۱۹۳۰ به بررسی این مسئله پرداخت. او نشان داد که وقتی  $\log \frac{k}{k_0}$  را در مقابل  $\log \frac{K}{K_0}$  برای

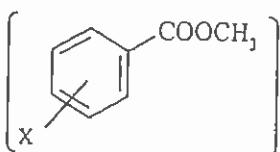
انواع استخلاف‌ها رسم می‌شود یک منحنی خطی حاصل می‌شود.



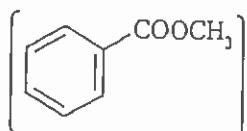
$K_x$  = ثابت تعادل برای مشتقات بنزوئیک اسید



$K_H$  = ثابت تعادل برای بنزوئیک اسید

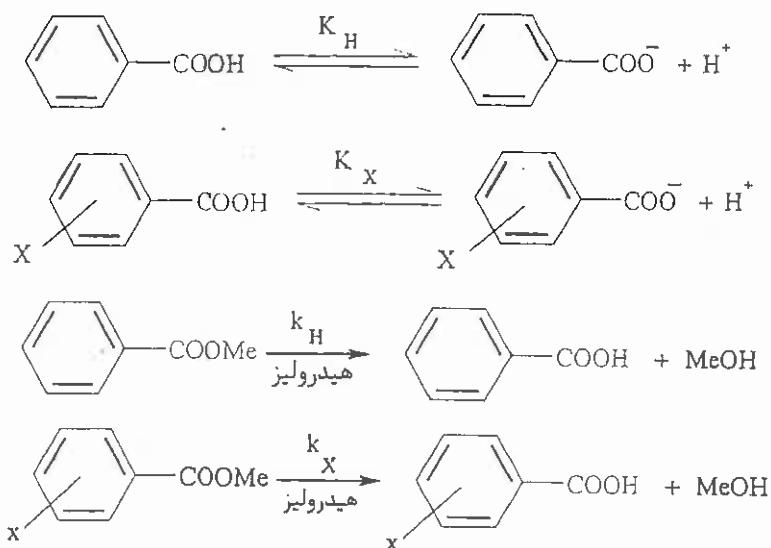


$k_x$  = ثابت سرعت هیدرولیز مشتقات متیل بنزوات



$k_H$  = ثابت سرعت هیدرولیز متیل بنزوات

یعنی:



از منحنی نتیجه گرفته می‌شود که به میزان تأثیری که یک استخلاف روی قدرت اسیدی بنزوئیک اسید دارد، به همان میزان روی سرعت واکنش هیدرولیز متیل بنزووات نیز اثر دارد. یعنی:

$$\log \frac{K_x}{K_H} \propto \log \frac{k_x}{k_H}$$

از منحنی دیده می‌شود.

$$\Rightarrow \rho \log \frac{K_x}{K_H} = \log \frac{k_x}{k_H}$$

همیشه اثر استخلافها بر روی انواع واکنش‌ها را با اثر همان استخلاف در روی قدرت اسیدی بنزوئیک اسید می‌سنجیم. یعنی محور  $x$  در نمودار هامت همیشه ثابت است. بس

$$\log \frac{k_x}{k_H} = \rho \sigma_x$$

ثابت  $\sigma$ : این ثابت در واقع مقیاس از توانایی استخلاف برای دادن یا گرفتن الکترون است. یک گروه کشنده قدرت اسیدی بنزوئیک را افزایش می‌دهد  $\log \frac{K_x}{K_H}$  مثبت می‌شود. یعنی  $\sigma$  مثبت می‌شود. و یک گروه شکننده  $\sigma$  منفی دارن ریزا قدرت اسیدی اسید بنزوئیک را کاهن می‌دهد و مقدار  $\log \frac{K_x}{K_H}$  منفی می‌شود. س  $\sigma$  می‌تواند معناری از دهنگی با گیرندگی الکترون برای استخلاف باشد.

نکته: وغئی که  $x = H$  باشد  $\sigma$  برابر صفر است.

جدول زیر از استخلافها را در می‌عصب طاری و می‌تابی می‌دهد و از این استخلاف در می‌عصب از تو خبری نسبت ریزا وشی است. این استخلاف در می‌عصب از تو بات ایجاد می‌نمایی زیر مطرح می‌شود و مسئله سخنده می‌شوند می‌تواند می‌تواند برای ایجادگی از این خبری نظر می‌گیرد.

استخلاف	$\sigma_{meta}$	$\sigma_{para}$	استخلاف	$\sigma_{meta}$	$\sigma_{para}$
$(CH_3)_2N-$	-0.21	-0.83			
$NH_2-$	-0.16	0.66	Cl	-0.37	+0.23
$(CH_3)_3C-$	-0.1	-0.2	CN	+0.56	+0.66
$CH_3-$	-0.07	-0.17	$NO_2$	+0.71	+0.78
H-	0.00	0.00	$N_2^+$	0.107	+1.8

اثرات رزونانسی و القائی قابل پیش‌بینی است اما اثرات میدانی قابل پیش‌بینی نیست.

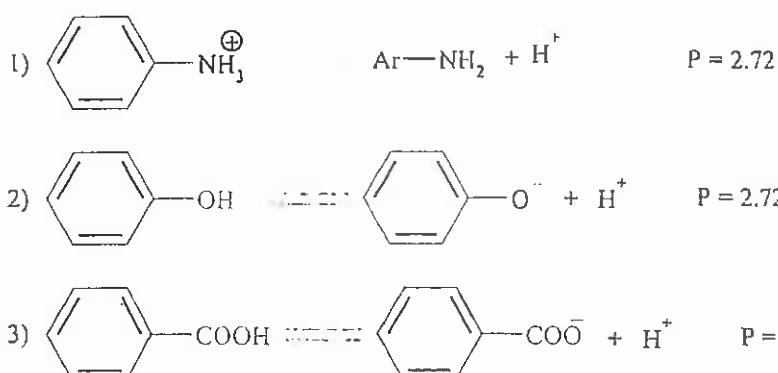
### مقادیر $\rho$

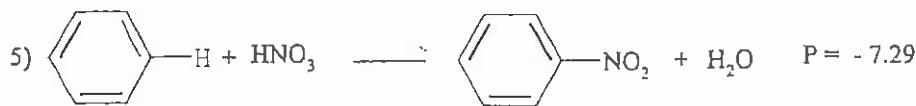
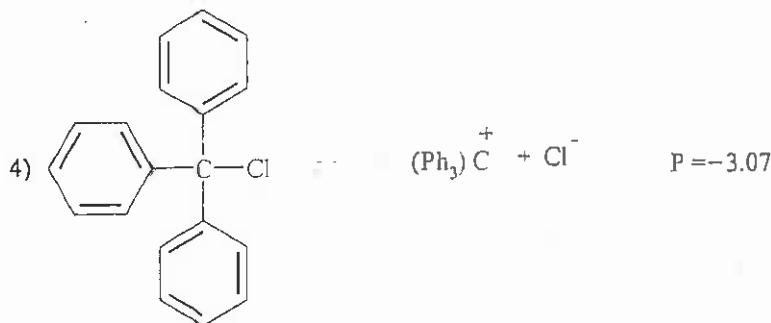
مقدار  $\rho$  میزان حساسیت واکنش به دهنگی یا کشنگی الکترون را نشان می‌دهد. اگر قدر مطلق  $\rho$  بزرگتر از یک باشد حساسیت واکنش نسبت به گروه‌های استخلافی از حساسیت بنزوئیک اسید به آن گروه‌ها بیشتر است و اگر قدر مطلق  $\rho$  کوچکتر از یک باشد حساسیت واکنش نسبت به استخلاف از بنزوئیک اسید کمتر است. اگر  $|\rho| = 1$  باشد یعنی این‌که واکنش همان حساسیتی به استخلاف دارد که بنزوئیک اسید دارد.

کمک دیگری که  $\rho$  به ما در تفسیر واکنش می‌کند علامت  $\rho$  است: اگر  $\rho$  مثبت باشد یعنی این‌که استخلافی که ثابت یونیزاسیون (قدرت اسیدی) اسید بنزوئیک را افزایش می‌دهد (استخلافات الکترون کشنده) ثابت سرعت واکنش مورد نظر ما را نیز افزایش می‌دهند. پس اگر  $\rho$  مثبت باشد یعنی استخلافات الکترون کشنده سرعت واکنش را افزایش می‌دهد و استخلاف الکترون دهنده سرعت واکنش را کاهش می‌دهد. یعنی در مرکز واکنش بار منفی در حال تشکیل است.

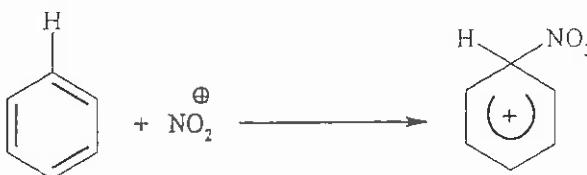
نکته: اگر  $\rho = 0$  باشد یعنی واکنش به استخلاف حساسیتی ندارد.

مثال: واکنش‌های زیر را در نظر بگیرید.



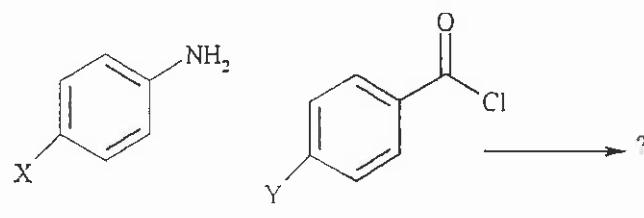


واکنش اول و دوم مقادیر  $p$  مثبت دارند یعنی استخلافات الکترون کشنده سرعت واکنش را افزایش می‌دهند. ولی در واکنش 4 و 5 مقادیر  $p$  منفی است یعنی در مرحله تعیین کشنده سرعت در مرکز واکنش بار مثبت در حال تشکیل است و استخلافات الکترون کشنده بار (+) را تشدید می‌کنند و سرعت واکنش را کند می‌کنند. مثلاً در واکنش 5



(ورودی ۸۴)

تمرین : با توجه به داده‌های زیر کدام گزینه صحیح است؟



$p = -3.2$

$p = +1.2$

- ۱) اگر X گروه الکترون دهنده و Y گروه الکترون کشنده باشد سرعت واکنش افزایش می‌یابد.
- ۲) اگر X گروه الکترون کشنده و Y گروه الکترون دهنده باشد سرعت واکنش افزایش می‌یابد.
- ۳) اگر X و Y هر سو گروه الکترون دهنده باشد تأثیری در سرعت واکنش ندارد.
- ۴) اگر X و Y هر دو گروه الکترون کشنده باشد سرعت واکنش افزایش می‌یابد.

حل ۱) گزینه ۱ صحیح می‌باشد

تمرین اخیر شماره ۱۰۷ را ترسیم نمایی کنید این بسته شامل تمرینات ۱۰۷ تا ۱۱۵ می‌باشد در این واکنش عبارتی مدن سلسل شروعات برآور

حل : از حدول بقدار ۵ متابورو را به دست می آوریم.

$$\sigma_m = \text{NO}_2 = 0.71$$

$$\log \frac{k_m \text{NO}_2}{k_H} = p\sigma \Rightarrow \log \frac{k_m \text{NO}_2}{k_H} = 0.71 \times 2.38 = 1.64$$

$$\Rightarrow \frac{k_m \text{NO}_2}{k_H} = 44 \Rightarrow k_m \text{NO}_2 = 44 \times 2 \times 10^{-4} = 88 \times 10^{-4}$$

### اوربیتال‌های مولکولی:

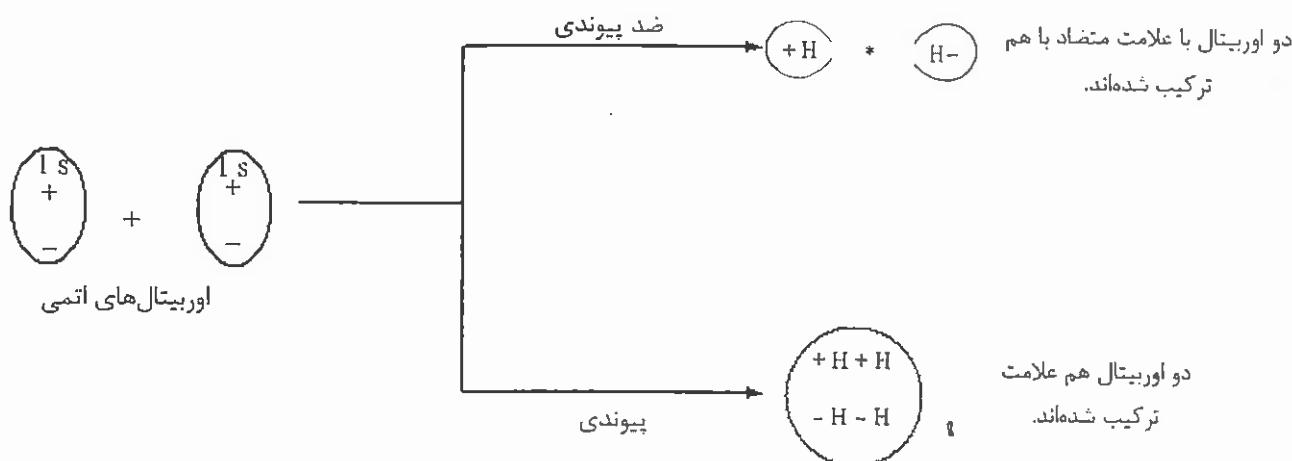
فضایی در اطراف اتم که بیشترین احتمال حضور الکترون در آن وجود دارد، اوربیتال‌های اتمی نامیده می‌شود. از ترکیب اوربیتال‌های اتمی همان تعداد اوربیتال‌های مولکولی حاصل می‌شود. دو مشخصه ویژه برای یافتن اوربیتال‌های مولکولی، شکل اوربیتال و انرژی اوربیتال است. برای بنا نمودن اوربیتال‌های مولکولی دو روش داریم:

۱- روش کیفی

۲- روش کمی

### ۱- روش کیفی

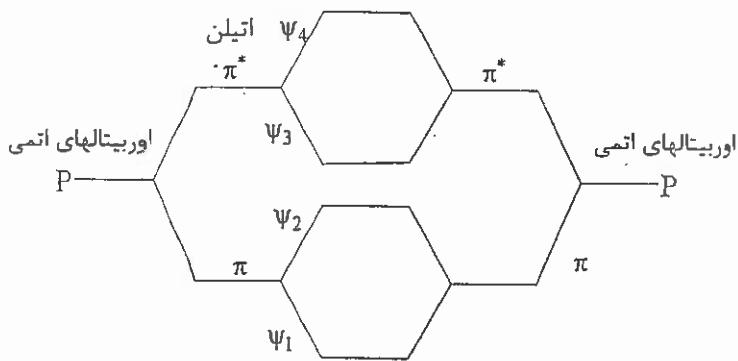
به عنوان ساده‌ترین مثال اوربیتال مولکولی هیدروژن را در نظر بگیرید. دو اوربیتال اتمی  $s$  با هم ترکیب می‌شوند و دو اوربیتال مولکولی هیدروژن را می‌سازند یک اوربیتال سطح انرژی بالاتر و دیگری سطح انرژی پائین‌تر دارد.



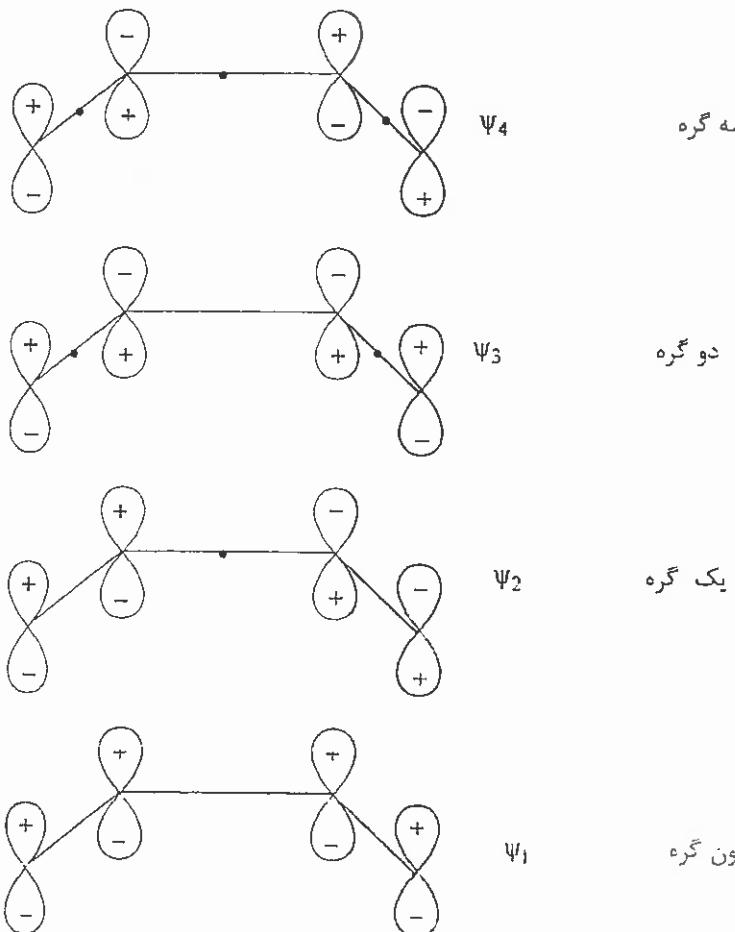
نکات :

- ۱- علامت (+) و (-) علامت تابع موج است و هیچ ربطی به الکترون ندارد.
- ۲- دو اوربیتال هم علامت، اوربیتال با سطح انرژی پائین‌تر می‌دهند که گره (node) ندارد. دو اوربیتال با علامت متضاد با هم ترکیب می‌شوند و اوربیتال مولکولی با سطح انرژی بالاتر را با یک گره می‌دهند.
- ۳- در اوربیتال با سطح انرژی بیشتر گره داریم، بنابراین گره می‌تواند شاخصی از انرژی باشد. هرچه تعداد گره بیشتر باشد، سطح انرژی بالاتر و اوربیتال مولکولی نایاب‌تر است.

۴- هم چنانکه ترکیب دو اوربیتال اتمی اوربیتال مولکولی را نتیجه می‌دهد، ترکیب دو اوربیتال مولکولی ساده‌تر دو اوربیتال مولکولی پیچیده‌تر را ایجاد می‌کند. مثلاً برای بوتادین می‌توانیم تصور کنیم که از ترکیب دو اوربیتال اتیلنی حاصل می‌شود.



نمایش چگونگی همپوشانی اوربیتال‌ها اتیلن و پیدایش اوربیتال اتمی بوتادین به صورت زیر است:



مشاهده می‌شود که با افزایش تعداد گره‌ها سطح انرژی افزایش می‌یابد. به طور کلی  $n - 1$  تعداد  $(n - 1)$  گره دارد. ولی این نمایش فقط کافی است. زیرا سطح انرژی اوربیتال‌ها به صورت کمی متخص نسبت و هم‌جنین مشخص است که میزان مشارکت هر اوربیتال اتمی در اوربیتال مولکولی حده معدان است.

### آ- روش کمی:

برای بد دست آوردن اوربیتال‌های مولکولی به طور کمی از روش هوکل (HMO) استفاده می‌شود. هوکل توانست با وارد کردن یک سری تخمین در محاسبات شرویدینگر معادلات موج اوربیتال مولکولی را حل کند و اوربیتال‌های مولکولی را به طور کمی تعیین کند. در معادله شرویدینگر دو پارامتر شکل و انرژی اوربیتال مولکولی وجود دارد.

$$\|\psi\| = \|\psi\|$$

E: انرژی

$\psi$ : تابع موج که شکل اوربیتال را به ما می‌دهد.

هوکل بیان کرد که اوربیتال‌های مولکولی از ترکیب خطی اوربیتال‌های اتمی حاصل می‌شوند.

$$\psi = a_1 \varphi_1 + a_2 \varphi_2 + a_3 \varphi_3 + \dots$$

$\psi$ : اوربیتال مولکولی

a: اوربیتال اتمی

π: میزان مشارکت اوربیتال اتمی مربوطه در اوربیتال مولکولی

همچنین در روابط هوکل بحث بر روی اوربیتال‌های اتمی π متمرکز است و پیوند σ در نظر گرفته نمی‌شود. برای بدست آوردن پارامتر انرژی دترمینان سکولار را برای ترکیب مربوطه رسم می‌کنیم. تعداد عناصر سطر و ستون این دترمینان بستگی به تعداد اوربیتال‌های اتمی دارد و با آن‌ها برابر است. به عنوان مثال اتلن دو اوربیتال اتمی در پیوند π دارد. پس دترمینان آن  $2 \times 2$  است و آن را به صورت زیر می‌نویسیم و مساوی صفر قرار می‌دهیم. برای نوشتن این دترمینان عناصر سطر را در عناصر ستون ضرب می‌کنیم که در آن :

$$\varphi_i \times \varphi_i = x$$

الف) اگر  $\varphi_i$  و  $\varphi_j$  همسایه باشند.  $\varphi_i \times \varphi_j = 0$  (یعنی  $\varphi_i$  و  $\varphi_j$  اتمی هستند که با هم پیوند دارند).

ب) اگر  $\varphi_i$  و  $\varphi_j$  همسایه نباشند.  $\varphi_i \times \varphi_j = 1$  (یعنی  $\varphi_i$  و  $\varphi_j$  اتمی هستند که با هم پیوند ندارند).

$$\begin{vmatrix} \varphi_1 & \varphi_2 \\ \varphi_1 & x \\ \varphi_2 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

از حل این دترمینان:

$$x^2 - 1 = 0 \rightarrow x = \pm 1$$

می‌شود، که در آن مقدار x به صورت  $\frac{\alpha - E}{\beta}$  است.

نکات :

۱- α انتگرال کولمب است و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\alpha = H_{ii} = \int \varphi_i H \varphi_i d\tau$$

۲- β انتگرال رزونانس است و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\beta = H_{ij} = \int \varphi_i H \varphi_j d\tau$$

۳- انتگرال همپوشانی نیز وجود دارد که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\int \phi_i \phi_j d\tau = S_{ij}$$

تذکر ۱، اگر  $j = i$  در آن صورت  $S_{ii} = 1$

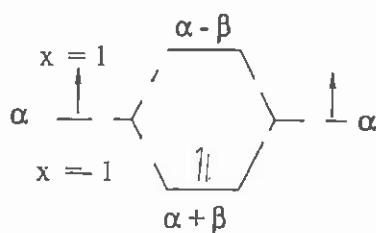
تذکر ۲، اگر  $j \neq i$  در آن صورت  $S_{ij} = 0$

با قرار دادن مقادیر  $x$  بدست آمده انرژی را بر حسب  $\alpha$  و  $\beta$  بدست می‌آوریم.  $\alpha$  و  $\beta$  ماهیت منفی دارند. یعنی از نظر انرژی یايدار هستند یعنی اگر قبل از  $\alpha$  یا  $\beta$  علامت مثبت باشد پایدارتر است.

$$x = 1 \Rightarrow \frac{\alpha - E}{\beta} = 1 \Rightarrow \alpha - E = \beta \Rightarrow E = \alpha - \beta$$

$$x = -1 \Rightarrow \frac{\alpha - E}{\beta} = -1 \Rightarrow \alpha - E = -\beta \Rightarrow E = \alpha + \beta$$

دو اوربیتال مولکولی حاصل شده است که از لحاظ انرژی به صورت زیر است.



نکته: هرچه مقدار  $x$  منفی‌تر باشد سطح انرژی پایین‌تر و پایدارتر است.

انرژی کل اتیلن با در نظر گرفتن دو الکترون در اوربیتال با سطح انرژی پایین‌تر یعنی  $(\alpha + \beta)$  به دست می‌آید.

$$E = 2(\alpha + \beta) \Rightarrow E = 2\alpha + 2\beta$$

نکته: دترمینان مولکول و یک اتم کربن تنها که دارای اوربیتال اتمی  $p$  به صورت زیر می‌باشد:

$$\Phi_1 = \left| \begin{matrix} \phi_1 \\ x \\ \phi_1 \end{matrix} \right| = 0 \Rightarrow x = 0 \Rightarrow \frac{\alpha - E}{\beta} = 0 \Rightarrow E = \alpha$$

می‌توان انرژی حاصل از عدم استقرار الکترون‌ها را در مولکول اتیلن محاسبه کرد. فرض کنید اگر در بین دو اتم تشکیل دهنده بیوند در اتیلن یک صفحه عایق قرار دهیم، بیوند  $\pi$  شکته می‌شود و یايداری حاصل از آن، از تفاوت دو حالت (حالاتی که صفحه عایق قرار ندارد و حالاتی که صفحه عایق قرار دارد) به دست می‌آید.

$$E = 2\alpha + 2\beta$$

در حالتی که صفحه قرار سارب سو الکترون سو اوربیتال جداگانه نیز قرار دارد انرژی برابر

$$E = \alpha + \alpha = 2\alpha$$

بس انرژی ررونانس (Delocalization Energy)

$$\Delta E = (2\alpha + 2\beta) - 2\alpha = 2\beta$$

یعنی با برقراری بیوند  $\pi$ ، سیسم به اندازه  $2\beta$  یايدار می‌شود.





## بررسی کاتیون - آنیون و رادیکال آلیل:

دترمینان مربوطه  $3 \times 3$  است که مساوی صفر قرار می‌دهیم.

$$\begin{array}{|ccc|} \hline \varphi_1 & \varphi_2 & \varphi_3 \\ \hline \varphi_1 & x & 1 & 0 \\ \varphi_2 & 1 & x & 1 \\ \varphi_3 & 0 & 1 & x \\ \hline \end{array} = 0$$

از حل این دترمینان  $3 \times 3$  داریم:

$x = +\sqrt{2}$

$x = 0$

$x = -\sqrt{2}$

با قرار دادن در رابطه  $x = \frac{\alpha - \beta}{\beta}$  داریم:

$x = +\sqrt{2} \Rightarrow E = \alpha - \sqrt{2}\beta$

$x = 0 \Rightarrow E = \alpha$

$x = -\sqrt{2} \Rightarrow E = \alpha + \sqrt{2}\beta$

سه اوربیتال مولکولی با سه سطح انرژی به دست آمده است. در کاتیون آلیل دو الکترون، در رادیکال سه الکترون و در آنیون چهار الکترون در سیستم مزدوج حضور دارد.

کاتیون آلیل

رادیکال آلیل

آنیون آلیل

$\underline{\underline{\alpha - \sqrt{2}\beta}}$	$\underline{\underline{\quad}}$	$\underline{\underline{\quad}}$	$\underline{\underline{\quad}}$
$\underline{\underline{\alpha}}$	$\underline{\underline{\quad}}$	$\underline{\underline{1}}$	$\underline{\underline{1}}$
$\underline{\underline{\alpha + \sqrt{2}\beta}}$	$\underline{\underline{1}}$	$\underline{\underline{1}}$	$\underline{\underline{1}}$

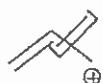
محاسبه انرژی برای سیستم آلیل به صورت زیر است.

آنیون  $E = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 2\sqrt{2}\beta$

رادیکال  $E = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) + \alpha = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$

کاتیون  $E = 2(\alpha + \sqrt{2}\beta) = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$

برای محاسبه انرژی رزونانس یا عدم استقرار DE سیستم آلیل یک صفحه عایق قرار می‌دهیم تا رزونانس قطع شود. در نتیجه یک گرین تنها با انرژی  $\alpha$  و یک سیستم اتینی با انرژی  $2\alpha + 2\beta$  حاصل می‌شود پس:



$DE = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta - (2\alpha + 2\beta) = \sqrt{2}\beta$

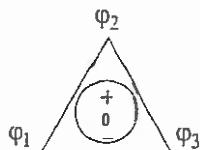


$$DE = 3\alpha + 2\sqrt{2\beta} - (2\alpha + 2\beta + \alpha) = \sqrt{2}\beta$$



$$DE = 4\alpha + 2\sqrt{2\beta} - (-2\alpha + 2\beta + 2\alpha) = \sqrt{2}\beta$$

مشاهده می‌شود که انرژی عدم استقرار برای هر سه سیستم یکسان است بس پایداری آنیون - رادیکال و کاتیون آلب یکسان است.



بررسی سیستم سیکلوبروپنیل:

می‌دانیم که کاتیون سیکلوبروپنیل با داشتن دو الکترون و پیروی از قاعده  $4n+2$  آروماتیک، پایدار است. رادیکال آلب غیر آروماتیک و آنیون آن ضد آروماتیک و ناپایدارترین سیستم سیکلوبروپنیل است.

$$\begin{array}{|ccc|} \hline \varphi_1 & \varphi_2 & \varphi_3 \\ \hline \varphi_1 & x & 1 & 1 \\ \varphi_2 & 1 & x & 1 \\ \varphi_3 & 1 & 1 & x \\ \hline \end{array} = 0 \Rightarrow \begin{array}{l} x = +1 \quad x = +1 \\ \quad \quad \quad x = -2 \end{array}$$

کاتیون سیکلوبروپنیل

رادیکال سیکلوبروپنیل

آنیون سیکلوبروپنیل

$$x = +1 \quad \frac{1}{\alpha - \beta} \quad \frac{1}{\alpha - \beta} \quad \frac{1}{\alpha - \beta} \quad \frac{1}{\alpha - \beta} \quad \frac{1}{\alpha - \beta}$$

$$x = -2 \quad \frac{1}{\alpha + 2\beta} \quad \frac{1}{\alpha + 2\beta} \quad \frac{1}{\alpha + 2\beta} \quad \frac{1}{\alpha + 2\beta}$$

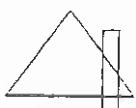
کاتیون سیکلوبروپنیل  $E = 2\alpha + 4\beta$

رادیکال سیکلوبروپنیل  $E = 2\alpha + 2\beta + \alpha - \beta \Rightarrow E = 3\alpha + \beta$

آنیون سیکلوبروپنیل  $E = 2\alpha + 2\beta + \alpha - \beta + \alpha - \beta = 4\alpha$

برای به دست اوردن انرژی عدم استقرار  $DE$ ، صفحه عایق را به صورت زیر اعمال می‌کنم:

انرژی عدم استقرار  $DE$  برای کاتیون:



$$DE = (2\alpha + 4\beta) - (2\alpha + 2\beta) = 2\beta$$

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)

انرژی عدم استقرار  $DE$  برای رادیکال:

$$DE = (3\alpha + 3\beta) - (3\alpha + 2\beta) = \beta$$

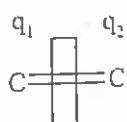
انرژی عدم استقرار DE برای آنیون:

$$DE = (4\alpha + 2\beta) - (4\alpha + 2\beta) = 0$$

مقایسه انرژی عدم استقرار نشان می‌دهد که کاتیون سیکلوبروپنیل در اثر رزونانس بایدار می‌شود زیرا آروماسک است. در حالی که آنیون آن در اثر رزونانس نایابدار می‌شود چون سیستم ضدآروماتیک است.

بکارگیری صفحه تقارن در به دست آوردن سطوح انرژی و شکل اوربیتال‌های مولکولی:

در مورد سیستم سیکلوبروپنیل مشاهده شد که دو اوربیتال مولکولی دارای سطوح انرژی یکسان ( $\alpha = \beta$ ) هستند به جنین اوربیتال‌هایی همتراز یا (degenerate) می‌گوییم. این اوربیتال‌ها از نظر سطح انرژی یکسانند ولی از نظر تقارن متفاوتند. پس با اعمال عنصر تقارن صفحه می‌توان بین آن‌ها تمایز ایجاد کرد. در گلیه سیستم‌ها می‌توان با به کار بردن صفحه تقارن محاسبات را ساده نمود. به عنوان مثال مولکول اتیلن را در نظر بگیرید.



دارای صفحه تقارن ۵ است. دو امکان وجود دارد: ۱- دو اوربیتال  $\varphi_1$  و  $\varphi_2$  نسبت به صفحه متقارن باشند که:

$\varphi_1 + \varphi_2$  نتیجه می‌شود.

این که نسبت به صفحه تقارن، ضد متقارن باشند که  $\varphi_1 - \varphi_2$  نتیجه می‌شود. دترمینان مولکول را با توجه به حالت‌های متقارن و ضدمتقارن می‌نویسیم:

$$\begin{vmatrix} \varphi_1 + \varphi_2 & \varphi_1 - \varphi_2 \\ \varphi_1 - \varphi_2 & \varphi_1 + \varphi_2 \end{vmatrix} = 0$$

برای پر کردن دترمینان مانند ضرب جبری زیر عمل می‌کیم:

$$(a + b)(c + d) = ac + ad + bc + bd$$

در نتیجه

$$\begin{vmatrix} \varphi_1 + \varphi_2 & \varphi_1 - \varphi_2 \\ \varphi_1 + \varphi_2 & 2x + 2 \\ \varphi_1 - \varphi_2 & 0 & 2x - 2 \end{vmatrix} = 0$$

می‌توانیم این دترمینان را به دو دسته دترمینان متقارن و ضد متقارن بشکنیم:

$$\varphi_1 + \varphi_2 \left| \begin{matrix} \varphi_1 + \varphi_2 \\ 2x + 2 \end{matrix} \right. = 0 \Rightarrow x = -1$$

دسته دترمینان  $\varphi_1 + \varphi_2$  یک دسته اوربیتال مولکولی است که نیاز به نرمالیزه کردن دارد. پس اعمال ضرایب به کل دسته

$$\psi_{x=-1} = a(\varphi_1 + \varphi_2)$$

اوربیتال تعلق می‌گیرد. یعنی

با نرمالیزه کردن (یعنی مجموع مجذور در ضرایب برابر یک باشد  $\sum a_i^2 = 1$ ) داریم:

$$a^2 + a^2 = 1 \Rightarrow a = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)

$$\Rightarrow \Psi_{x=-1} = \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_2$$

۵۵ چنین

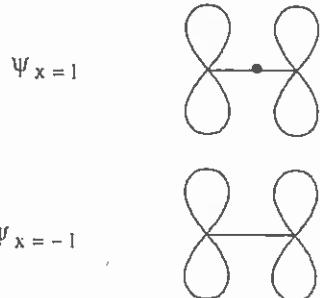
$$\varphi_1 - \varphi_2 |2x - 2| = 0$$

$$2x - 2 = 0 \Rightarrow x = 1 \Rightarrow \Psi_{x=1} = a(\varphi_1 - \varphi_2)$$

$$\begin{aligned} a^2 + (-a)^2 &= 1 \\ a^2 + a^2 &= 1 \end{aligned} \Rightarrow \text{با نرمالیزه کردن} \Rightarrow a = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

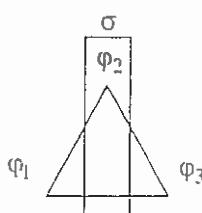
$$\Psi_{x=1} = \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_2$$

پن شکل اوربیتال مولکولی به صورت



یعنی میزان مشارکت هر دو اوربیتال اتمی در اوربیتال مولکولی بسیار است.

بررسی سیستم آلیل با استفاده از صفحه مقارن:



صفحه مقارن را در سیستم آلیل به صورت زیر اعمال می‌کنیم. اعمال صفحه مقارن اوربیتال‌های مولکولی مقارن را می‌دهد.

$$\varphi_1 + \varphi_3, \varphi_2$$

اعمال صفحه مقارن اوربیتال‌های مولکولی ضد مقارن زیر را نیز می‌دهد.

$$\varphi_1 - \varphi_3$$

ذنبان سکیلرهای روز را رسه می‌کنم

$$\begin{array}{c} \varphi_1 + \varphi_3 \quad \varphi_2 \quad \varphi_1 - \varphi_3 \\ \varphi_1 + \varphi_3 | 2x + 2 \quad 2 \quad 0 \\ \varphi_2 | \quad 2 \quad x \quad 0 \\ \varphi_1 - \varphi_3 | \quad 0 \quad 0 \quad 2x - 2 \end{array} = 0$$

این دترمینان به دو دترمینان متقارن و ضد متقارن تکمیل می‌شود. یعنی به صورت:

الف) دسته اوربیتال‌های متقارن:

$$\begin{array}{c} 2x^2 + 2x - 4 = 0 \\ \varphi_1 + \varphi_3 \quad \varphi_2 \\ \varphi_1 + \varphi_3 \left| \begin{array}{cc} 2x + 2 & 2 \\ 2 & x \end{array} \right. = 0 \\ \varphi_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} x^2 + x - 2 = 0 \\ (x+2)(x-1) = 0 \Rightarrow \begin{cases} x = -2 \\ x = +1 \end{cases} \end{array}$$

اور بینال‌های مولکولی آن به صورت زیر نوشته می‌شود.

$$\Psi = a_1 (\varphi_1 + \varphi_3) + a_2 \varphi_2$$

برای بدست آوردن  $a_1$  و  $a_2$  از روش هم فاکتور (cofactor) استفاده می‌کنیم. یعنی نسبت سرایب را نسبت هم فاکتورها تعیین می‌کنند.

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{-2}{x}$$

$$x = -2 \Rightarrow \frac{a_2}{a_1} = \frac{-2}{-2} \Rightarrow a_2 = +a_1$$

با اعمال شرط نرمالیزاسیون داریم:

$$a_1^2 + a_1^2 + a_2^2 = 1$$

$$a_1^2 + a_1^2 + (+a_1)^2 = 1 \Rightarrow a_1 = +\frac{\sqrt{3}}{3}, a_2 = +\frac{\sqrt{3}}{3}$$

$$\Psi_{x=-2} = \frac{\sqrt{3}}{3} \varphi_1 + \frac{\sqrt{3}}{3} \varphi_2 + \frac{\sqrt{3}}{3} \varphi_3$$

برای  $x = 1$  نیز داریم:

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{-2}{1} \rightarrow a_2 = -2a_1$$

$$a_1^2 + a_1^2 + a_2^2 = 1$$

$$a_1^2 + a_1^2 + (-2a_1)^2 = 1 \Rightarrow 6a_1^2 = 1 \rightarrow a_1 = \frac{\sqrt{6}}{6}, a_2 = -\frac{2\sqrt{6}}{6}$$

$$\Psi_{x=1} = \frac{\sqrt{6}}{6} \varphi_1 - \frac{2\sqrt{6}}{6} \varphi_2 + \frac{\sqrt{6}}{6} \varphi_3$$

ب) دسته اوربیتال‌های ضد متقارن:

دسته اوربیتال مولکولی دیگر نیز به صورت زیر است.

$$\varphi_1 - \varphi_3 | 2x - 2 | = 0 \Rightarrow x = 1$$

$$\Psi_{x=1} = a(\varphi_1 - \varphi_3)$$

$$\Psi_{x=1} = a\varphi_1 + a\varphi_3$$

$$a^2 + a^2 = 1 \rightarrow a = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\Psi_{x=1} = \frac{\sqrt{2}}{2}\varphi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\varphi_3$$

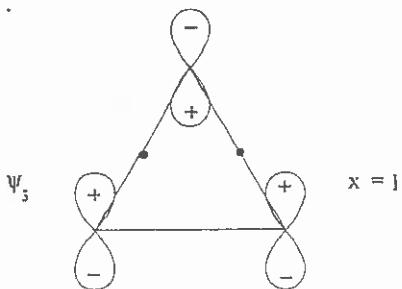
با نرمالیزه کردن داریم:

بنابراین سه شکل اوربیتال مولکولی حاصل می‌شود:

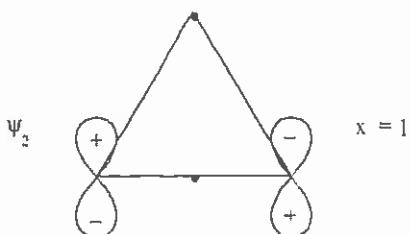
$$\Psi_{x=1} = \frac{\sqrt{2}}{2}\varphi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\varphi_2$$

$$\Psi_{x=1} = \frac{\sqrt{6}}{6}\varphi_1 - 2\frac{\sqrt{6}}{6}\varphi_2 + \frac{\sqrt{6}}{6}\varphi_3$$

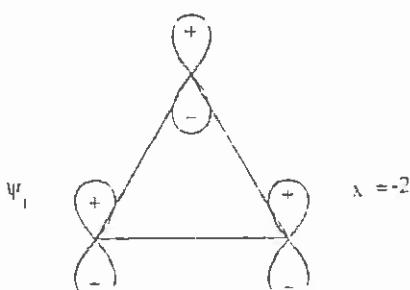
$$\Psi_{x=-2} = \frac{\sqrt{3}}{3}\varphi_1 + \frac{\sqrt{3}}{3}\varphi_2 + \frac{\sqrt{3}}{3}\varphi_3$$



دو گره

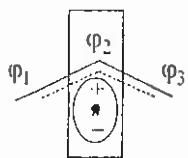


دوس گره



منسوب گره

بررسی سیستم آلیل با اعمال صفحه مقارن:



$$\varphi_1 + \varphi_3, \varphi_2$$

اگر اوربیتال‌ها نسبت به  $\sigma$  نشان داده شده مقارن باشند:

$$\varphi_1 - \varphi_3$$

اگر اوربیتال‌ها نسبت به  $\sigma$  نشان داده شده ضدمقارن باشند:

با نوشتن دترمینان سکولار

$$\begin{vmatrix} \varphi_1 + \varphi_3 & \varphi_2 & \varphi_1 - \varphi_3 \\ \varphi_1 + \varphi_3 & 2x & 2 & 0 \\ \varphi_2 & 2 & x & 0 \\ \varphi_1 - \varphi_3 & 0 & 0 & 2x \end{vmatrix} = 0$$

به دو دسته اوربیتال شکسته می‌شود.

الف) دسته اوربیتال‌های مقارن:

$$\begin{vmatrix} \varphi_1 + \varphi_3 & \varphi_2 \\ 2x & 2 \\ \varphi_2 & x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow 2x^2 - 4 = 0 \Rightarrow x = +\sqrt{2}, -\sqrt{2}$$

ب) دسته اوربیتال‌های ضدمقارن:

$$\begin{vmatrix} \varphi_1 - \varphi_3 \\ \varphi_1 - \varphi_3 & 2x \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow x = 0$$

اوربیتال مولکولی دسته اوربیتال‌های مقارن به صورت  $\psi = a_1(\varphi_1 + \varphi_3) + a_2 \varphi_2$  است.

نسبت ضرایب را نسبت هم فاکتورها تعیین می‌کند:

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{-2}{x}$$

برای  $x = \sqrt{2}$  داریم:

$$x = \sqrt{2} \Rightarrow \frac{a_2}{a_1} = -\frac{2}{\sqrt{2}} \rightarrow \sqrt{2} a_2 = -2 a_1 \rightarrow a_2 = -\sqrt{2} a_1$$

با اعمال شرط نرمالیزاسیون داریم:

$$a_1^2 + a_1^2 + a_2^2 = 1$$

با جایگزینی در رابطه نرمالیزاسیون داریم:

$$a_1^2 + a_1^2 + (-\sqrt{2} a_1)^2 = 1 \rightarrow a_1^2 + a_1^2 + 2 a_1^2 = 1 \rightarrow 4 a_1^2 = 1 \rightarrow a_1 = \frac{1}{2}$$

$$a_2 = -\frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\Psi_{x=\sqrt{2}} = \frac{1}{2} \varphi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_2 + \frac{1}{2} \varphi_3$$

همچنین با قرار دادن  $\sqrt{2} - x =$  داریم:

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{-2}{x} \rightarrow \frac{a_2}{a_1} = \frac{-2}{-\sqrt{2}} \rightarrow \sqrt{2} a_2 = 2 a_1 \\ a_2 = \sqrt{2} a_1$$

با اعمال نرمالیزاسیون داریم:

$$\Psi = a_1 (\varphi_1 + \varphi_3) + a_2 \varphi_2$$

$$a_1^2 + a_1^2 + a_2^2 = 1 \rightarrow a_1^2 + a_1^2 + (\sqrt{2} a_1)^2 = 1 \\ a_1^2 + a_1^2 + a_1^2 = 1 \rightarrow 4 a_1^2 = 1$$

$$a_1 = \frac{1}{2}$$

$$a_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\Psi_{x=-\sqrt{2}} = \frac{1}{2} \varphi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_2 + \frac{1}{2} \varphi_3$$

در مورد دسته اوربیتال های ضد متقارن نیز داریم:

$$\Psi = a (\varphi_1 - \varphi_3) \Rightarrow \Psi = a \varphi_1 - a \varphi_3$$

با اعمال شرط نرمالیزه شدن داریم:

$$a^2 + a^2 = 1 \rightarrow a = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

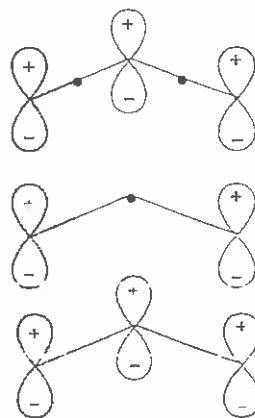
$$\Psi_{x=0} = \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_3$$

مشکل اوربیتال های مولکولی سبیتم آلیل به صورت زیر است:

$$\Psi_{x=\sqrt{2}} = \frac{1}{2} \varphi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_2 + \frac{1}{2} \varphi_3$$

$$\Psi_{x=0} = \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_3$$

$$\Psi_{x=-\sqrt{2}} = \frac{1}{2} \varphi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_2 + \frac{1}{2} \varphi_3$$



چگونگی محاسبه انرژی اوربیتال های مولکولی با فرمول:

$$E = \alpha + m_j \beta$$

[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)

۰۰۰ دو عامل بنگی دارد.

۱- الکترون سینی یک اوربیتال

۲- الکترون سینی دو اوربیتال

$\beta$ : به دو عامل بستگی دارد:

- ۱- جتنیود ابر هسته‌های دیگر بر انرژی الکترون داخل اوربیتال
- ۲- میزان همیسانی اوربیتال‌های اتمی با یکدیگر. یعنی هرچه میزان همپوشانی دو اوربیتال بیشتر باشد قدر مطلق  $|m|$  بیشتر است.
- ۳- برای سیستم‌های زنجیری به صورت زیر محاسبه می‌شود:
- ۴: شماره اوربیتال مولکولی است.

$$m_j = 2 \cos \frac{j\pi}{n+1} \quad j = 1, 2, 3, \dots$$

۵: تعداد اتم کربن در سیستم پلی‌ان مزدوج است.

مثال اتیلن

$$j=1, 2$$

در مورد اوربیتال مولکولی اول

$$j=1 \Rightarrow m_1 = 2 \cos \frac{1 \times \pi}{2+1} \Rightarrow m_1 = 1$$

در مورد اوربیتال مولکولی دوم

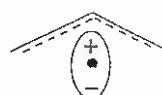
$$j=2 \Rightarrow m_2 = 2 \cos \frac{2 \times \pi}{3} = -1 \Rightarrow m_2 = -1$$

$$m_1 = 1 \Rightarrow E = \alpha + \beta$$

$$m_2 = -1 \Rightarrow E = \alpha - \beta$$

متاهده می‌شود که انرژی‌های به دست آمده از روش قبل در اینجا نیز به دست آمده است.

سیستم آلیل:



$$j=1, 2, 3$$

$$m_1 = 2 \cos \frac{\pi}{4} = \sqrt{2} \Rightarrow m_1 = \sqrt{2} \Rightarrow E = \alpha + \sqrt{2}\beta$$

$$m_2 = 2 \cos \frac{2\pi}{4} = 0 \Rightarrow m_2 = 0 \Rightarrow E = \alpha$$

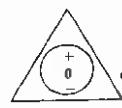
$$m_3 = 2 \cos \frac{3\pi}{4} = -\sqrt{2} \Rightarrow m_3 = -\sqrt{2} \Rightarrow E = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

نکته:  $m_j$  برای سیستم‌های حلقوی تک حلقه‌ای که رزونانس کامل در درون حلقه دارند:

$$m_j = 2 \cos \frac{2j\pi}{n}$$

تذکر ۱: اگر حلقه فرد باشد  $j = \pm \left( \frac{n-1}{2} \right)$

تذکر ۲: اگر حلقه زوج باشد  $j = \pm \frac{n}{2}$



مثال: محاسبه سطوح انرژی برای مولکول با استفاده از فرمول

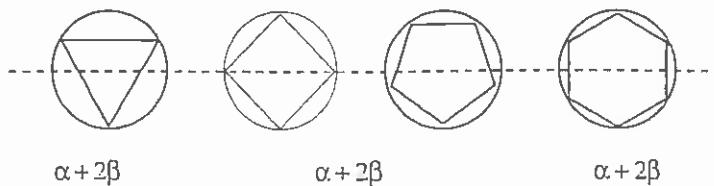
$$j = \pm \left( \frac{3-1}{2} \right) = \pm 1 \Rightarrow -1, 0, +1$$

$$j = -1 \Rightarrow m_{-1} = 2 \cos \frac{-2\pi}{3} = -1 \Rightarrow E = \alpha - \beta$$

$$j = 0 \Rightarrow m_0 = 2 \cos \frac{2 \times 0 \times \pi}{3} = 2 \Rightarrow E = \alpha + 2\beta$$

$$j = +1 \Rightarrow m_{+1} = 2 \cos \frac{2\pi}{3} = -1 \Rightarrow E = \alpha - \beta$$

نکته: سطوح انرژی برای یک سیستم تک حلقوی کاملاً مزدوج را می‌توان به صورت دایره فراست نیز تعیین کرد. در این سیستم ابتدا دایره‌ای به شعاع  $2\beta$  را طوری رسم می‌کنیم که مرکز دایره روی خط با سطح انرژی  $\alpha$  باشد. سپس چندضلعی مورد نظر را طوری داخل دایره محاط می‌کنیم که یک رأس چند ضلعی در پایین‌ترین قسمت دایره قرار گیرد و بقیه سطوح انرژی را براساس آن تعیین کنیم:



محاسبه سطوح انرژی برای مولکول سیکلوبوتادین:

$$j = \pm \frac{4}{2} = \pm 2 \Rightarrow -2, -1, 0, -1, +1, +2$$

$$m_{-2} = 2 \cos \frac{-4\pi}{4} = -2$$

$$m_{-1} = 2 \cos \frac{-2\pi}{4} = 0$$

$$m_0 = 2 \cos \frac{0 \times 2\pi}{4} = 2$$

$$m_{+1} = 2 \cos \frac{2\pi}{4} = 0$$

$$m_{+2} = 2 \cos \frac{4\pi}{4} = -2$$

همان‌طور که متأهده می‌شود نجف نا،  $m$  وجود دارد. حالی که جهار اوربیتال مولکولی حاصل از جهار اوربیتال  $m$  وجود دارد از یک دایره غایب منحصر می‌شوند که بکی از  $m$  ها احتمالی است که مربوط به  $-2 = m$  است. سی‌توان سطوح انرژی را رسم

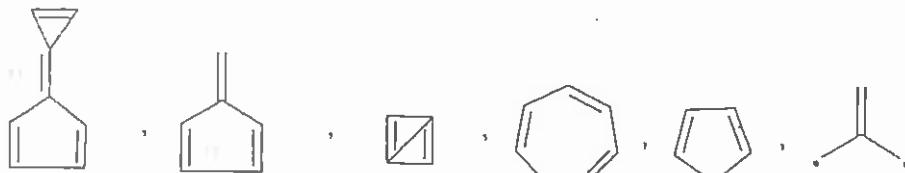
$$m_{+2} = 2 \Rightarrow E = \alpha + 2\beta$$

$$m_{+1} = 0 \Rightarrow l_1 = \alpha$$

$$m_{+1} = 0 \Rightarrow l_1 = \alpha$$

$$m_{-2} = -2 \Rightarrow l_1 = \alpha - 2\beta$$

نکته: محاسبه از طریق فرمول را برای سیستم هایی که حلقوی هستند ولی رزونانس کامل درون حلقه ندارند نمی بوان به کار برد. مثلا:



برای این سیستم ها باید از همان روش هوکل HMO استفاده کرد.

کاربرد ضرایب اوربیتال مولکولی:

۱- به دست آوردن دانسیته الکترون روی اتم های مختلف مولکول ( $q_i$ )

$$q_i = \sum_u n_u a_{ui}^2$$

$n$ : تعداد الکترون در اوربیتال مولکولی  $\psi$

$a$ : ضریب اوربیتال اتمی  $\alpha$  در اوربیتال مولکولی  $\psi$

بررسی اتیلن

$$\psi_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_2$$

\_\_\_\_\_

$$\psi_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_2$$

\_\_\_\_\_

دو الکترون در پایدارترین حالت یعنی در  $\psi_1$  است:

$$q_1 = 2 \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 + 0 \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 = 1$$

$$q_2 = 2 \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 + 0 \left( -\frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 = 1$$

بررسی سیستم آلیل

$$\psi_3 = \frac{1}{2} \varphi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_2 + \frac{1}{2} \varphi_3$$

$$\psi_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_3$$

$$\psi_1 = \frac{1}{2} \varphi_1 + \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_2 + \frac{1}{2} \varphi_3$$

www.ShimiPedia.ir

الف) کاتیون آلبی: دارای دو الکترون است که در پایدارترین حالت  $\psi_1$  است.

$$\Psi_3 \text{ ——————}$$

$$q_1 = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 0\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 + 0\left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{2}$$

$$\Psi_2 \text{ ——————}$$

$$q_2 = 2\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 + 0(0)^2 + 0\left(-\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 = 1$$

$$\Psi_1 \text{ ——————} \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array}$$

$$q_3 = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 0\left(-\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 + 0\left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{2}$$

ب) رادیکال آلبی: دارای 3 الکترون است.

$$\Psi_3 \text{ ——————}$$

$$q_1 = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 + 0\left(\frac{1}{2}\right)^2 = 1$$

$$\Psi_2 \text{ ——————} \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$q_2 = 2\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 + 1(0)^2 + 0\left(-\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 = 1$$

$$\Psi_1 \text{ ——————} \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array}$$

$$q_3 = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1\left(-\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 + 0\left(\frac{1}{2}\right)^2 = 1$$

ج) آنیون آلبی: دارای 4 الکترون است.

$$\Psi_3 \text{ ——————}$$

$$q_1 = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 2\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 + 0\left(\frac{1}{2}\right)^2 = 1\frac{1}{2}$$

$$\Psi_2 \text{ ——————} \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$q_2 = 2\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 + 1(0)^2 + 0\left(-\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 = 1$$

$$\Psi_1 \text{ ——————} \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array}$$

$$q_3 = 2\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1\left(-\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2 + 0\left(\frac{1}{2}\right)^2 = 1\frac{1}{2}$$

۲- به دست آوردن دانسیته بار روی اتم های مختلف مولکول  $(\delta_i)$

$$\delta_i = 1 - q_i$$

اتیلن

$$\delta_1 = 1 - 1 = 0$$

$$\delta_2 = 1 - 1 = 0$$

$$\delta_1 = \delta_2$$

الف) کاتیون آلیل:

$$\delta_1 = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

$$\delta_2 = 1 - 1 = 0$$

$$\delta_3 = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

ب) رادیکال آلیل:

$$\delta_1 = 1 - 1 = 0$$

$$\delta_2 = 1 - 1 = 0 \quad \delta_1 = \delta_2 = \delta_3$$

$$\delta_3 = 1 - 1 = 0$$

ج) آنیون آلیل:

$$\delta_1 = 1 - 1.5 = -0.5$$

$$\delta_2 = 1 - 1 = 0$$

$$\delta_3 = 1 - 1.5 = -0.5$$

۳- به دست آوردن درجه پیوندی بین دو اتم مختلف مولکول ( $P_{ij}$ )

$$P_{ij} = \sum_u n_u a_{uj} a_{ui}$$

نکته:  $a_u$  و  $a_j$  همسایه هستند.

$a_u$ : ضریب اوربیتال اتمی  $u$ ام در اوربیتال مولکولی  $u$ ام

$a_j$ : ضریب اوربیتال اتمی  $j$ ام در اوربیتال مولکولی  $u$ ام

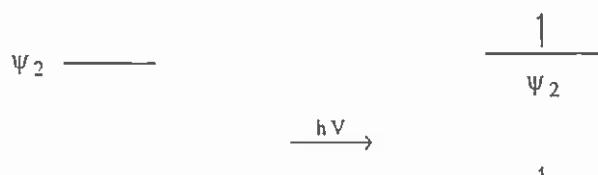
اتیلن

درجه پیوندی بین کربن ۱ و ۲

$$C_1 = C_2$$

$$P_{12} = 2 \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \right) \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \right) + 0 \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \right) \left( -\frac{\sqrt{2}}{2} \right) = 1$$

نکته: مطالب گفته شده مربوط به حالتی بود که الکترون‌ها در حالت پایه و پایدارترین فرم مربوطه هستند یعنی در حالت حرارتی هستند. اما وقتی که به مولکول نور بتابانیم یکی از الکترون‌ها از سطح انرژی پایین‌تر به سطح انرژی بالاتر منتقل می‌شود یعنی به حالت برانگیخته می‌رسد.



در این حالت درجه بیوندی بین کربن ۱ و ۲ در شرایط نوری:

$$P_{12} = 1 \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \right) \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \right) + 1 \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \right) \left( -\frac{\sqrt{2}}{2} \right) = 0$$

نکته: به همین دلیل تبدیل ایزومر سیس به ترانس در اتیلن در شرایط نوری راحت‌تر از شرایط حرارتی صورت می‌گیرد.

سیستم آلبی:

(الف) کاتیون آلبی:

$$P_{12} = 2 \left( \frac{1}{2} \right) \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \right) + 0 \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \right) (0) + 0 \left( \frac{1}{2} \right) \left( -\frac{\sqrt{2}}{2} \right) = 0.7$$

$$P_{23} = 2 \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \right) \left( \frac{1}{2} \right) + 0 (0) \left( \frac{1}{2} \right) + 0 \left( -\frac{\sqrt{2}}{2} \right) \left( \frac{1}{2} \right) = 0.7$$

(ب) رادیکال آلبی:

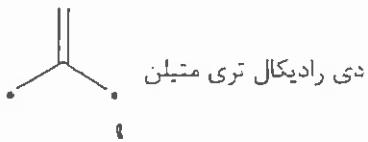
$$P_{12} = 2 \left( \frac{1}{2} \right) \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \right) + 1 \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \right) (0) + 0 \left( \frac{1}{2} \right) \left( -\frac{\sqrt{2}}{2} \right) = 0.7$$

$$P_{23} = 2 \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \right) \left( \frac{1}{2} \right) + 1 (0) \left( -\frac{\sqrt{2}}{2} \right) + 0 \left( -\frac{\sqrt{2}}{2} \right) \left( \frac{1}{2} \right) = 0.7$$

۴- محاسبه ظرفیت آزاد یا میزان واکنش‌پذیری یک کربن ( $F_i$ ):

$$F_1 = 1.732 - \sum_j P_{ij}$$

نکته: واکنش‌پذیری کربن‌های ترکیب زیر را برابر ۱.۷۳۲ در نظر گرفتند.



مثال: اتیلن:

$$F_1 = F_2 = 1.732 - 1 = 0.732$$

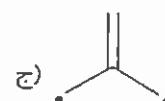
$$F_1 = F_3 = 1.732 - 0.7 = 1.032$$

آلبل

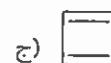
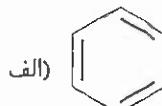
$$F_2 = 1.732 - (0.7 + 0.7) = 0.332$$

تمرین:  $P_{12}$  و  $P_{23}$  را برای آلبیون آلبل محاسبه کنید.

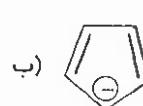
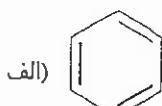
تمرین : دترمینان سکولار ترکیبات را رسم کنید.



تمرین : دترمینان ترکیبات زیر را با روش تقارن رسم کنید.



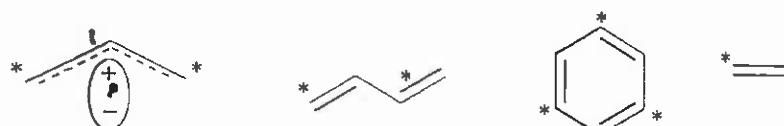
تمرین ، سطوح انرژی مولکول‌های زیر را با استفاده از فرمول و دایره فراست به دست آورید.



### روش اغتشاش اوربیتال مولکولی (PMO)

اگر بخواهیم دو مولکول متفاوت را از لحاظ انرژی و پایداری مقایسه کنیم باید دترمینان سکولار هر یک را بنویسیم و سپس با به دست آوردن انرژی هر کدام مقایسه را انجام دهیم که کار مشکلی است. در حالی که در روش PMO با یک اغتشاش یا تخریب سریعاً می‌توان این مقایسه را انجام داد. اما روش PMO فقط یک روش نسبی و مقایسه‌ای است و به اندازه HMO دقیق ندارد. مثلاً اگر بخواهیم در روش HMO پایداری بنزن و سیکلوهگزاتریان را مقایسه کنیم باید برای هر کدام دترمینان سکولار  $6 \times 6$  نوشته و از حل آن سطوح انرژی را به دست آوریم و مقایسه را انجام دهیم. با روش PMO می‌توان به سادگی پایدارتر بودن بنزن را نسبت به سیکلوهگزاتریان اثبات کرد.

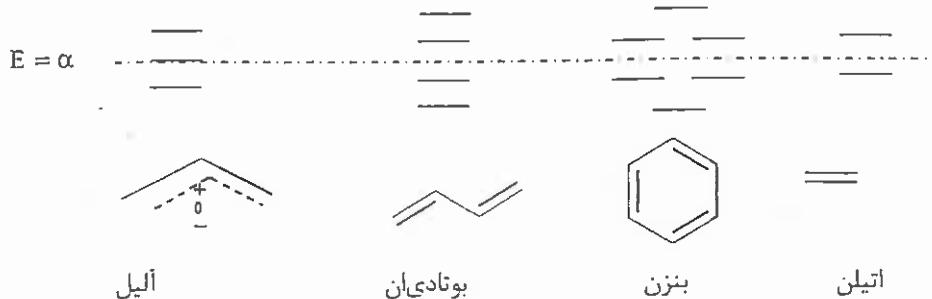
قبل از شروع PMO لازم است هیدروکربن‌های متناوب را بشناسیم. یک هیدروکربن متناوب هیدروکربن مسطح مزدوجی است که بتوان اتمهای کربن آن را به طور یک در میان ستاره‌دار کرد به صورتی که دو کربن ستاره دار یا بدون ستاره در کنار هم قرار نگیرند. مثلاً ترکیبات زیر همگی متناوب هستند.



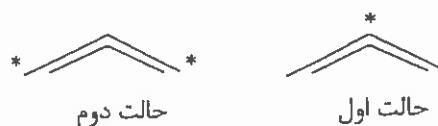
ولی ترکیبات زیر متناوب نیستند.



از ویرگی‌های هیدروکربن‌های متناوب این است که سطوح انرژی آن‌ها به طور متقاضی در اطراف خط  $E = \alpha$  پخش شده‌اند.



دو دسته هیدروکربن متناوب وجود دارد که عبارت از هیدروکربن‌های متناوب فرد و هیدروکربن‌های متناوب زوج است. در هیدروکربن‌های متناوب فرد تعداد فرد از کربن وجود دارد. در این هیدروکربن‌ها ستاره‌دار کردن باید طوری صورت گیرد که همواره تعداد کربن‌های ستاره‌دار از کربن‌های بی‌ستاره بیشتر باشد. مثلًا برای سیستم آلیل باید حالت دوم را در نظر بگیریم:



همگی هیدروکربن‌های متناوب فرد دارای اوربیتال مولکولی غیرپیوندی (NBMO) در روی سطح انرژی  $E = \alpha$  هستند. در واقع خواص یک هیدروکربن متناوب فرد توسط همین اوربیتال مولکولی غیرپیوندی کنترل می‌شود. در روش PMO بدست آوردن NBMO اهمیت دارد. برای بدست آوردن NBMO باید به موارد زیر توجه شود:

الف) اوربیتال مولکولی غیرپیوندی به صورت زیر است:

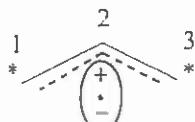
$$\Psi_{NBMO} = a_1 \varphi_1 + a_2 \varphi_2 + a_3 \varphi_3 + \dots$$

ب) ضرایب اوربیتال‌های اتمی بدون ستاره برابر صفر است.

ج) مجموع ضرایب اطراف کربن‌های بی‌ستاره برابر صفر است.

د) ضرایب اوربیتال اتمی غیرپیوندی (NBMO) باید نرمالیزه باشد. یعنی مجموع مجذور ضرایب برابر یک باشد.

مثال : سیستم آلیل :



$$\Psi_{NBMO} = a_1 \varphi_1 + a_2 \varphi_2 + a_3 \varphi_3$$

$$a_2 = 0$$

$$a_1 + a_3 = 0 \Rightarrow a_1 = -a_3$$

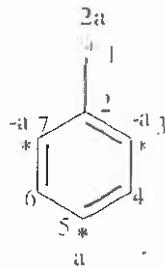
اگر  $a_1 = a$  در نظر گرفته شود آنگاه  $a_3 = -a$  است. با اعمال شرط نرمالیزه کردن داریم:

$$\Psi_{NBMO} = a_1 \varphi_1 + a_3 \varphi_3$$

$$a^2 + a^2 = 1 \rightarrow a = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\Psi_{NBMO} \approx \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_1 - \frac{\sqrt{2}}{2} \varphi_3$$

مثال : سیکل بنزیل:



با اعمال شرط نرمالیزاسیون داریم

$$(2a)^2 + (-a)^2 + (-1)^2 + a^2 = 1$$

$$7a^2 = 1 \rightarrow a = \frac{\sqrt{7}}{7}$$

$$\Psi_{NBMO} = 2 \frac{\sqrt{7}}{7} \varphi_1 - \frac{\sqrt{7}}{7} \varphi_3 + \frac{\sqrt{7}}{7} \varphi_5 - \frac{\sqrt{7}}{7} \varphi_7$$

## کاربرد ضرایب NBMO:

از مشخصات یک هیدروکربن متناوب زوج دانسیته الکترونی است:

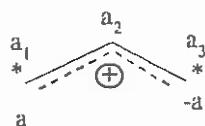
الف) در یک هیدروکربن متناوب زوج دانسیته الکترونی برای تمام اتمهای ستاره دار و بدون ستاره برابر یک است

ب) در یک هیدروکربن متناوب فرد رادیکال دانسیته الکترونی تمام کربن‌ها برابر یک است.

ج) دانسیته الکترونی روی هر اتم ستاره‌دار در آنیون برابر  $a_{01}^2 - 1$  و در کاتیون برابر  $a_{01}^2 + a^2 - 1$  و دانسیته الکترون تمام

کربن‌های بی‌ستاره برابر یک است.

مثال : دانسیته الکترون در کاتیون اتیل:



$$a_2 = 0$$

$$a^2 + (-a)^2 = 1 \rightarrow a = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$q_1 = 1 - \left( \frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 = 0.5$$

$$q_3 = 1 - \left( -\frac{\sqrt{2}}{2} \right)^2 = 0.5$$

$$q_2 = 1$$

(وروودی ۸۶)



تمرین: تابع موج اوربیتال مولکولی  $\Psi_3$  در سیستم زیر کدام است؟

$$\Psi_3 = -a_1\phi_1 + a_2\phi_2 - a_3\phi_3 + a_4\phi_4 - a_5\phi_5 \quad (1)$$

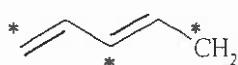
$$\Psi_3 = a_1\phi_1 + a_3\phi_3 + a_5\phi_5 \quad (2)$$

$$\Psi_3 = a_1\phi_1 - a_2\phi_2 + a_3\phi_3 - a_4\phi_4 + a_5\phi_5 \quad (3)$$

$$\Psi_3 = a_1\phi_1 - a_3\phi_3 + a_5\phi_5 \quad (4)$$

حل: گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

با توجه به این که مولکول آلتنتاتیو متناوب است:



### انواع روش‌های اختلال اوربیتالی (PMO)

#### الف) روش درون مولکولی:

در اثر اختلال تغییر انرژی صورت می‌گیرد که از رابطه زیر حاصل می‌شود.

$$\delta E = 2P_{rs} \beta \quad \text{تغییرات انرژی}$$

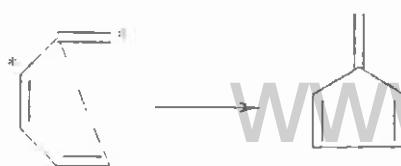
اگر در اثر اختلال تغییر انرژی صورت نگیرد یعنی برابر صفر باشد، تفاوتی بین دو سیستم مشاهده نمی‌شود. و اگر اختلال صورت بگیرد و مقدار انرژی برحسب  $\beta$  افزایش یابد یعنی این که مولکول حاصل پایدارتر از مولکول مختل شونده است. در این رابطه  $P_{rs}$  درجه بیوند  $\pi$  بین دو اتم مختل شونده است.

نکات:

۱-  $P_{rs}$  بین دو اتم ستاره‌دار یا بدون ستاره در یک هیدروکربن متناوب زوج یا یک هیدروکربن متناوب فرد رادیکال برابر صفر است.

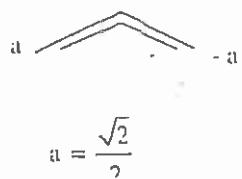
۲- درجه بیوندی در یک هیدروکربن متناوب غرد آبیون برابر  $a_{05}^2$  و در یک هیدروکربن متناوب فرد کاتیون برابر  $a_{05}^2$  است.

مثال: تبدیل نرکب زیر به محصول نشان داده شده تغییر انرژی به همراه ندارد. سه از لحاظ یابناری. سه دو سیسم نهاده شود.



[www.ShimiPedia.ir](http://www.ShimiPedia.ir)

مثال: بررسی پایداری سیستم آلی نسبت به کاتیون سیکلوبروپنیل



$$P_{rs} = -\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right) \times \left(-\frac{\sqrt{2}}{2}\right) = \frac{1}{2}$$

$$\delta E = 2 \times \frac{1}{2} \beta = \beta$$

جون ضریب  $\beta$  مشبت است پس ماده حاصل پایدارتر از ماده اولیه قبل از اختلال است. یعنی کاتیون سیکلوبروپنیل پایدارتر از کاتیون آلی است.

مثال: بررسی پایداری هگزاتریان نسبت به بنزن:



مشاهده می‌شود که اختلال بین یک کربن ستاره‌دار و بی‌ستاره صورت گرفته است پس نمی‌تواند راجع به تغییرات انرژی پاسخگو باشد.

### ب - اختلال اوربیتال‌ها بین مولکولی (PMO بین مولکولی)

این اختلال، بین اوربیتال‌های دو مولکول صورت می‌گیرد. تغییرات انرژی حاصل از این اختلال از رابطه

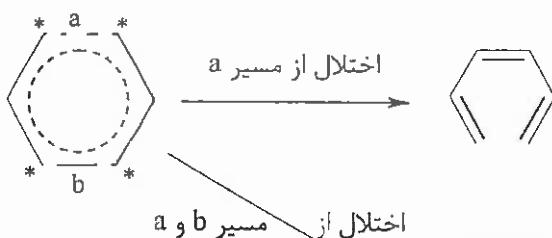
$$\delta E = 2 \sum a_{0r} b_{ps} \beta$$

بدست می‌آید که در آن  $a_{0r}$  و  $b_{ps}$  ضرایب اتم‌هایی هستند که با هم مختل می‌شوند و در اوربیتال حاصل از اختلال دو الکترون قرار می‌گیرد.

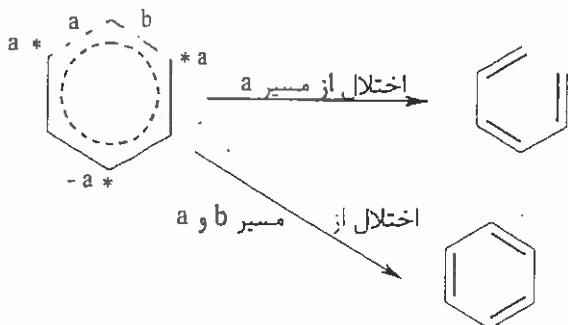
مثال: بررسی پایداری بنزن و هگزاتریان:

می‌توانیم از سیستم ساده‌تری در اثر اختلال به بنزن یا هگزاتریان بررسیم و سپس تغییرات انرژی را در هر مورد مقایسه کنیم:

الف) روش اول این است که دو سیستم آلی را با هم مختل کنیم:



ب) روش دیگر این است که سیستم پنتادی‌انیل را با یک کربن مختل کنیم:



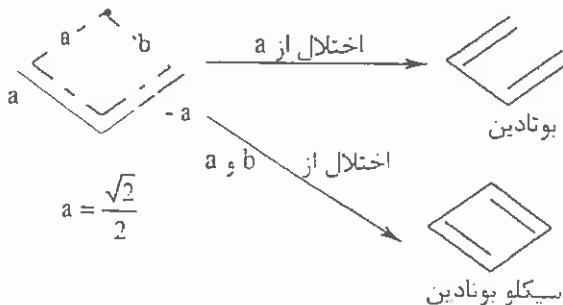
نکته: یک کربن تنها یک هیدروکربن متناوب فرد است که ضریب آن برابر ۱ است. روش (ب) روش ساده‌تری است و از آن استفاده می‌شود.

$$\Delta E = 2 \left( \sum a_{\text{or}} b_{\text{ps}} \right) \beta = 2 \times \frac{\sqrt{3}}{3} \times 1 \times \beta = \frac{2\sqrt{3}}{3} \beta$$

$$\Delta E = \left( 2 \times \frac{\sqrt{3}}{3} \times 1 \right) \beta + \left( 2 \times \frac{\sqrt{3}}{3} \times 1 \right) \beta = 4 \frac{\sqrt{3}}{3} \beta$$

مشاهده می‌شود اختلال از مسیر a و b که منجر به بتزن می‌شود پایداری بیشتری را ایجاد می‌کند.

مثال: بررسی پایداری بوتادین نسبت به سیکلوبوتادین:



$$a = \frac{\sqrt{2}}{2} \Rightarrow \Delta E = \left( 2 \times \frac{\sqrt{2}}{2} \times 1 \right) \beta = \sqrt{2} \beta$$

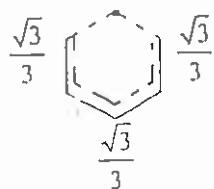
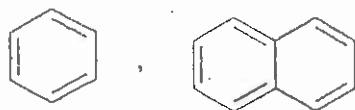
$$b \Rightarrow \Delta E = \left( 2 \times \frac{\sqrt{2}}{2} \times 1 \right) \beta + \left( 2 \times -\frac{\sqrt{2}}{2} \times 1 \right) \beta = 0$$

نتیجه این که بوتادین مولکول پایدارتری از سیکلوبوتادین (خد ارومانتیک و نابآبدار) است.

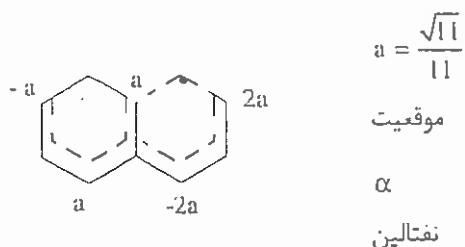
استفاده از PMO ذر پیش‌بینی واکنش جانشینی الکتروفیلی روی سیستم‌های آروماتیک:

با استفاده از روش (ب) PMO بین مولکولی می‌توان پیش‌بینی کرد که کدام ترکیب آروماتیک سریع‌تر در واکنش جانشینی الکتروفیلی شرکت می‌کند و کدام موقیت آن سریع‌تر این کار را انجام می‌دهد. برای این کار تغییرات انرژی ( $\Delta E$ ) را محاسبه کرده و برای هر کدام که کمتر بود، واکنش جانشینی در آن موقعیت انرژی کمتری نیاز دارد. پس  $\Delta E_{act}$  کمتر دارد و واکنش سریع‌تر است.

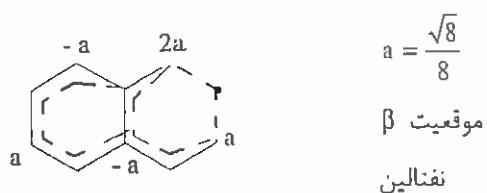
مثال: مقایسه سرعت شرکت بنزن و موقعیت‌های  $\alpha$  و  $\beta$  نفتالین در واکنش جانشینی الکتروفیلی:



$$\delta E = \left( 2 \times \frac{\sqrt{3}}{3} \times 1 \right) \beta + \left( 2 \times \frac{\sqrt{3}}{3} \times 1 \right) \beta = 4 \frac{\sqrt{3}}{3} \beta = 2.3 \beta$$



$$\delta E = \left( 2 \times \frac{\sqrt{11}}{11} \times 1 \right) \beta + \left( 2 \times \frac{2\sqrt{11}}{11} \times 1 \right) \beta = \frac{6\sqrt{11}}{11} \beta = 1.8 \beta$$



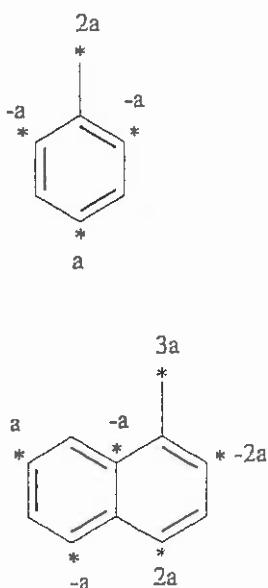
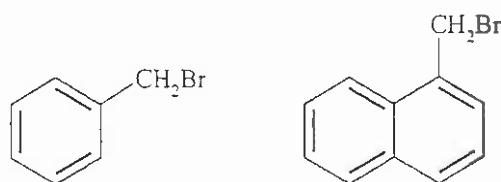
$$\delta E = \left( 2 \times \frac{2\sqrt{8}}{8} \times 1 \right) \beta + \left( 2 \times \frac{\sqrt{8}}{8} \times 1 \right) \beta = \frac{6\sqrt{8}}{8} \beta = 2.212 \beta$$

مشاهده می‌شود از لحاظ واکنش‌پذیری ابتدا واکنش جانشینی الکتروفیلی در موقعیت  $\alpha$  نفتالین سپس موقعیت  $\beta$  نفتالین و سپس در روی بنزن صورت می‌گیرد.

استفاده از ضرایب NBMO در تعیین سرعت شرکت بنزیل هالیدها در واکنش  $N_1 S_N 1$ :

ضریب NBMO کربن‌هایی که گروه ترک‌کننده دارند را به دست می‌آوریم، هر کدام که ضریب کمتری داشت، سریع‌تر در واکنش شرکت می‌کند.

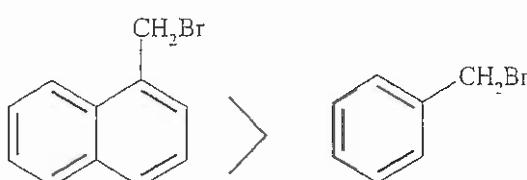
مثال : مقایسه سرعت ترکیبات زیر در  $S_N 1$ :



$$a = \frac{\sqrt{7}}{7} \quad \text{ضریب کربن بنزیلی در NBMO} = 2 \times \frac{\sqrt{7}}{7} = 0.76$$

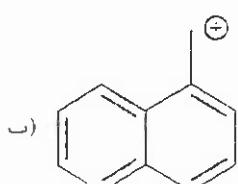
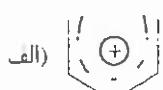
$$a = \frac{\sqrt{20}}{20} \quad \text{ضریب کربن مورد نظر در NBMO} = 3 \times \frac{\sqrt{20}}{20} = \frac{3\sqrt{20}}{20} = 0.67$$

پس ترتیب شرکت‌ذیری در  $S_N 1$  به صورت

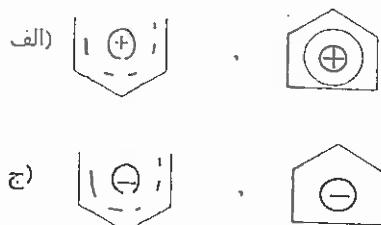


است.

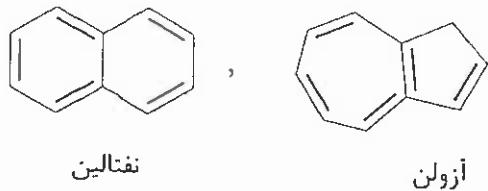
تمرین : اوربیتال مولکولی غریبوندی NBMO را برای ترکیبات زیر به دست آورید.



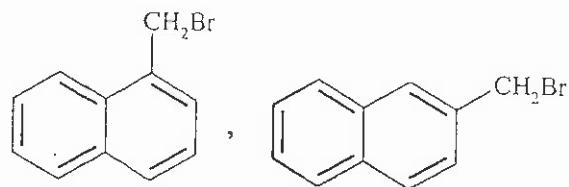
تمدن: سیم‌های ریر از لحاظ انحراف معاشه گنید.



تمین: تأیت کنند که نفتالین پایدارتر از آزولن است.



تمرین : کدام ترکیب زیر در واکنش  $\text{S-N}$  سریع‌تر شرکت می‌کند.

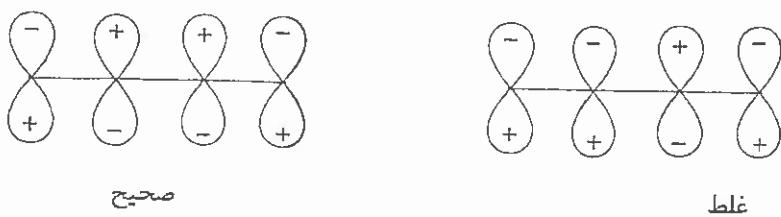


## واکنش‌های هم زمان (پری سایکلیک)

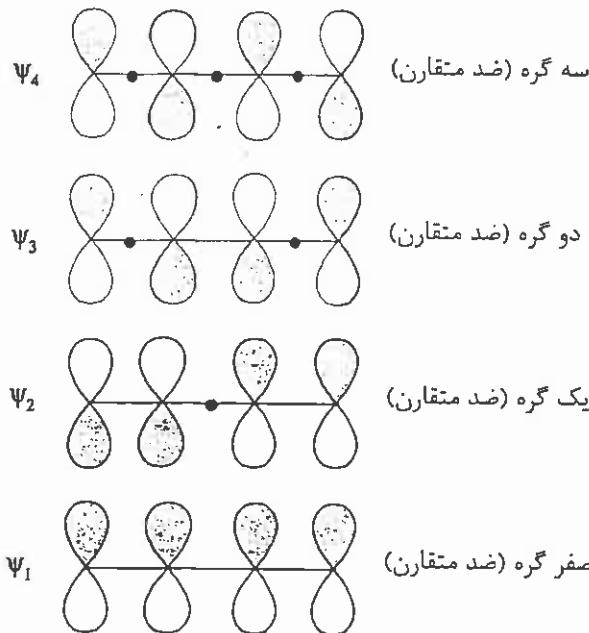
این واکنش‌ها به صورت همزمان یا concerted صورت می‌گیرد. یعنی باز و بسته شدن پیوندها در آن‌ها همزمان است. بنابراین ارزی فعال‌سازی چندان بالای ندارند و به راحتی انجام می‌شوند. در این واکنش‌ها الکتروفیل و نوکلوفیل حضور ندارد. بنابراین به شرط این که مواد واکنش‌دهنده یونی نباشد تغییر حلال و قطبیت حلال در روی آن تأثیر ندارد. در این واکنش‌ها با ثکسته شدن یا تشکیل پیوندهای π سروکار داریم.

یادآوری: همان‌طور که گفته شده بین انرژی یک اوربیتال مولکولی و گره در آن اوربیتال ارتباط وجود دارد. هرچه تعداد گره بیشتر باشد سطح انرژی اوربیتال مولکولی بیشتر است. در رسم اوربیتال‌های مولکولی، اوربیتال‌های اتمی به نحوی قرار می‌گیرند که همگی نسبت به عاماً، تقارن، صفحه متقاضی یا ضد متقاضی باشند.

مثال



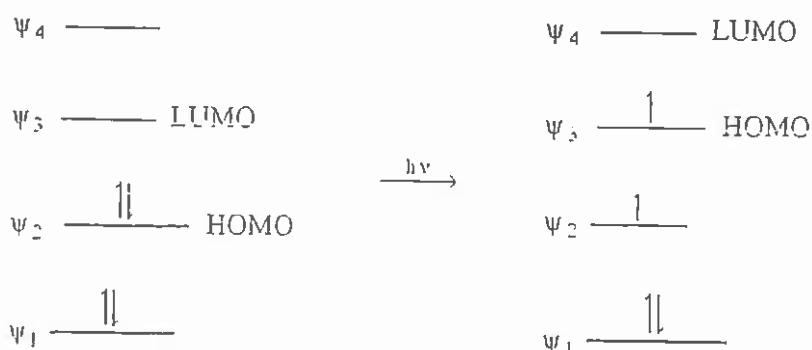
به عنوان مثال مولکول بوتادین را در نظر بگیرید: چهار اوربیتال مولکولی و سه گره دارد.



بوتادین چهار الکترون دارد که در  $\Psi_1$  و  $\Psi_2$  قرار می‌گیرند.



نکته: در شرایط نوری ( $h\nu$ ) یک الکtron از تراز پائین به تراز بالاتر برانگیخته می‌شود مثلاً در مورد بوتادین



واکنش عای بری‌سایکلیک = جهار نشسته ریز تفییم می‌شود:

۱- واکنش های الکتروسایکلیک (حلقه‌ای)



## ۲- واکنش‌های حلقه افزایی (cycloaddition)



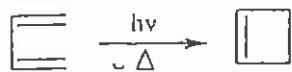
## ۳- واکنش‌های سگماتروپیک



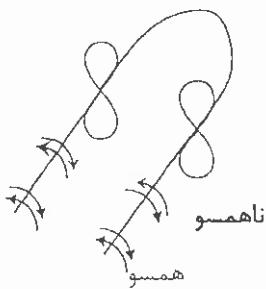
## ۴- واکنش‌های چله تزوییک

## ۱- واکنش‌های الکتروسایکلیک:

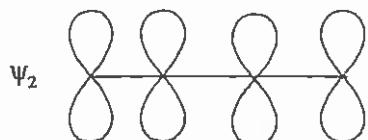
در این واکنش یک پلیان خطی در اثر حرارت یا نور فرابنفش به آلان حلقوی تبدیل می‌شود. به واکنش برعکس آن نیز یک واکنش الکتروسایکلیک گفته می‌شود.



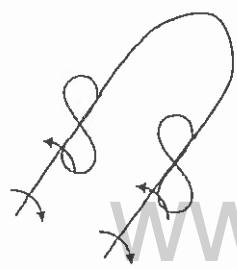
در واکنش‌های الکتروسایکلیک بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) شرکت می‌کند. همیشه ابتدای یک پلیان به انتهای آن متصل می‌شود، پس همیشه اوربیتال‌های دو کربن انتهایی را نمایش می‌دهیم. اوربیتال‌های انتهایی موازی هستند بنابراین برای تشکیل بیوند باید 90 درجه بچرخند تا همپوشانی صورت بگیرد. چرخش باید طوری صورت بگیرد تا دو فاز یکسان همپوشانی کنند. این چرخش می‌تواند هم‌جهت صورت بگیرد، یعنی همسو باشد و یا این‌که ناهمسو باشد.



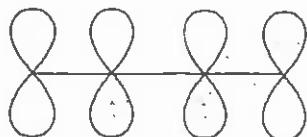
در بوتا دین در شرایط حرارتی اوربیتال HOMO اوربیتال  $\psi_2$  است که به شکل زیر است:



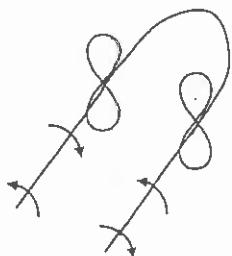
برای ایجاد همپوشانی مناسب باید چرخش همسو باشد.



حال اگر به بوتادین نور فرابنفش بتابانیم یک الکترون از  $\Psi_2$  به تراز بالاتر یعنی  $\Psi_3$  منتقل می‌شود یعنی اوربیتال  $\Psi_3$  می‌شود که به شکل زیر است.



برای همپوشانی مناسب چرخش اوربیتال‌های انتهایی باید ناهمسو باشد.



نکات :

۱- در فرآیند حلقه‌زایی زیر ۴ الکترون دخالت دارد.



و یا



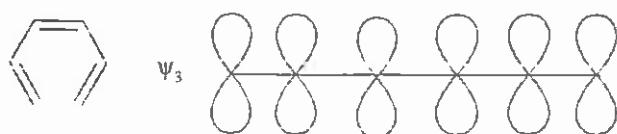
۲- عامل تقارن در حرکت ناهمسو صفحه تقارن و عامل تقارن در حرکت همسو محور تقارن  $C_2$  است.

۳- در شرایط حرارتی الکترون‌ها در حالت پایه هستند ولی در حالت نوری برانگیخته هستند.

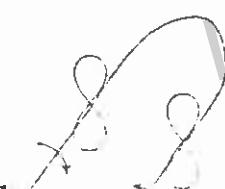
مثال : واکنش زیر را بررسی می‌کنیم:



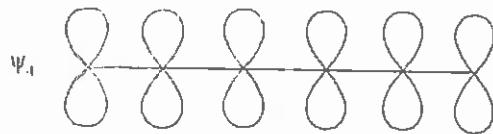
در شرایط حرارتی  $\Psi_3$  همگرایان HOMO است:



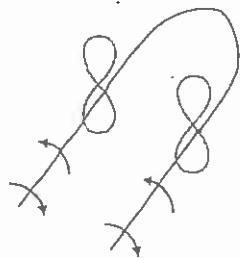
با در نظر گرفتن حرکت اوربیتال‌ها مشاهده می‌شود که در این واکنش حرکت باید ناهمسو باشد تا فازهای سکان با هم همپوشانی کنند.



تحت برایط نوری  $\Delta$  هگزاتریان HOMO است:



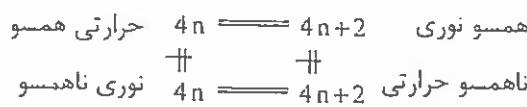
با در نظر گرفتن حرکت اوربیتال‌های انتهایی مشاهده می‌شود که در این واکنش حرکت باید همسو باشد تا فازهای بکان با هم همپوشانی کنند.



بنابراین به عنوان نتیجه کلی:

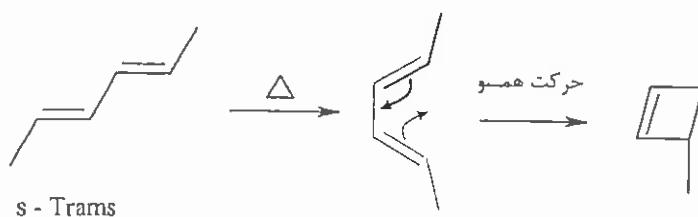
نوع سیستم	شرایط	حرکت مجاز
$4n$	$\Delta$	همو
$4n$	$h\nu$	ناهمسو
$4n + 2$	$\Delta$	ناهمسو
$4n + 2$	$h\nu$	همسو

خلاصه برای یادگیری



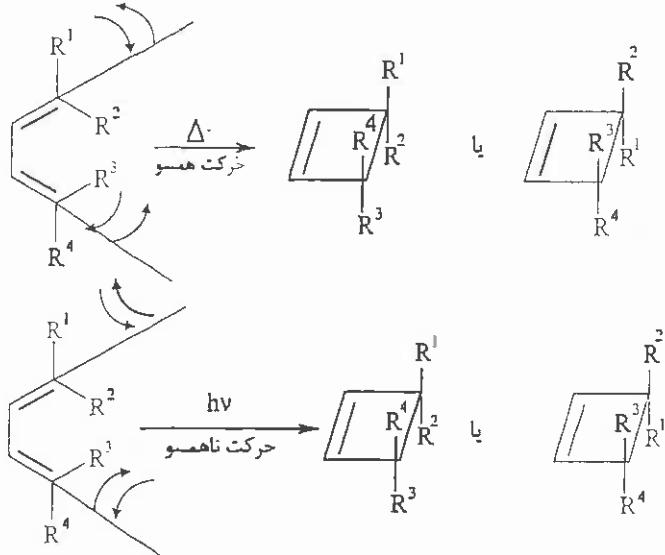
نکات :

- برای این که یک پلی‌ان بخواهد واکنش الکتروسایکلیک دهد باید به صورت  $s - Ci s - Trans$  باشد. بنابراین اگر به فرم  $s - Trans$  باشد باید مقدار انرژی صرف شود تا به  $s - Ci s - Trans$  تبدیل شود. زیرا فرم  $s - Trans$  واکنش نمی‌دهد.

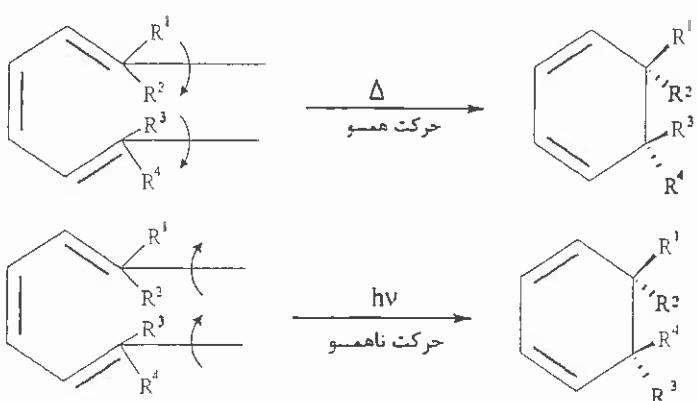


- واکنش الکتروسایکلیک یک واکنش فضا ویژه است.

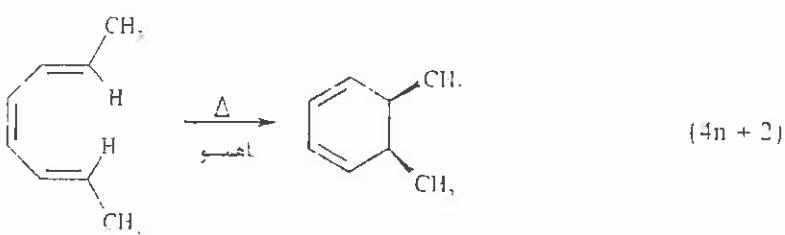
در مورد بوتادین

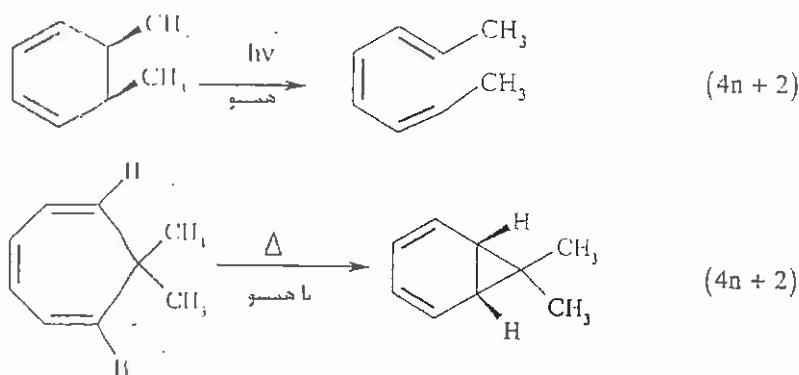


یا در مورد هگزاتریان



مثال :





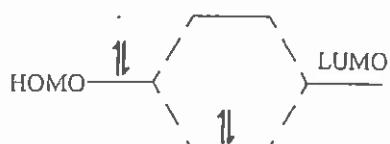
حالت‌های گذار موپیوس و هوکل: از نظر موپیوس سیستم  $4n$  الکترون با تعداد گره فرد حالت‌گذار آروماتیک است، در غیر این صورت ضد آروماتیک است و از نظر هوکل تعداد  $2 + 4n$  الکترون با تعداد گره زوج حالت‌گذار آروماتیک است و در غیر این صورت ضد آروماتیک است.

## ۲- واکنش‌های حلقه‌افزائی (cycloaddition)

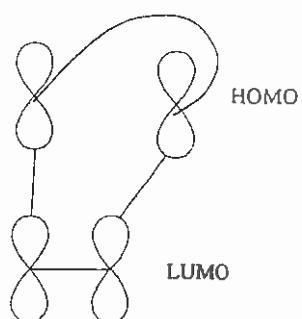
ساده‌ترین این واکنش‌ها واکنش دیلز‌آلدر است. در این واکنش یک دی‌ان و یک دی‌انوفیل (دی‌ان‌دوست) شرکت می‌کنند و تولید یک حلقه می‌کنند که مجموعاً  $2 + 4n$  الکترون در واکنش شرکت می‌کند.



برای توجیه این واکنش از اوربیتال‌های مرزی HOMO و LUMO کمک می‌گیریم. یعنی در این واکنش HOMO از یک ترکیب و LUMO از ترکیب دیگر با هم ترکیب می‌شوند. فرقی نمی‌کند HOMO از کدام مولکول و LUMO از کدام مولکول باشد.



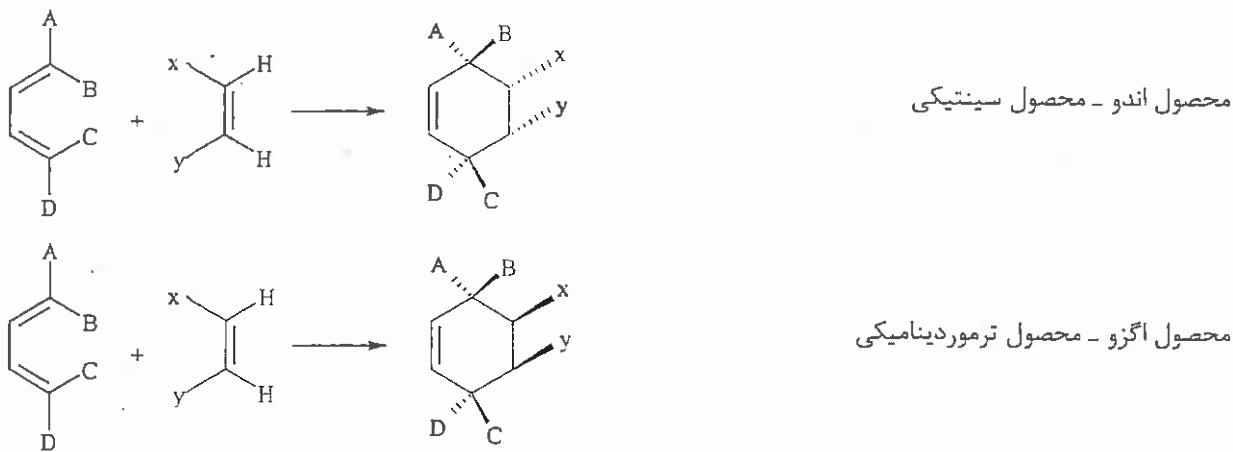
واکنش دیلز‌آلدر HOMO بوتا دین ( $\psi_2$ ) و LUMO اتیلن ( $\psi_1$ ) را در نظر بگیرید.



چون لپ‌های هم‌فاز همپوشانی کرده‌اند از لحظه تقارنی مجاز است. به این افزایش تکرخ یا supra – supra addition می‌گویند.

یعنی این که هر دو اوربیتال از یک طرف اضافه شده‌اند.

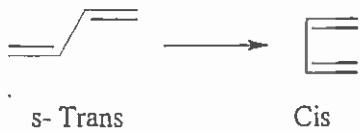
حال آن که اگر یکی از اوربیتال‌ها از بالا و دیگری از پائین اضافه شوند افزایش دورخ يا supra-antra نام دارد. واکنش دیلز آلدز به صورت تک رخ در شرایط حرارتی و به صورت دورخ در شرایط نوری مجاز است. فرمول کلی واکنش دیلز آلدز به صورت زیر است:



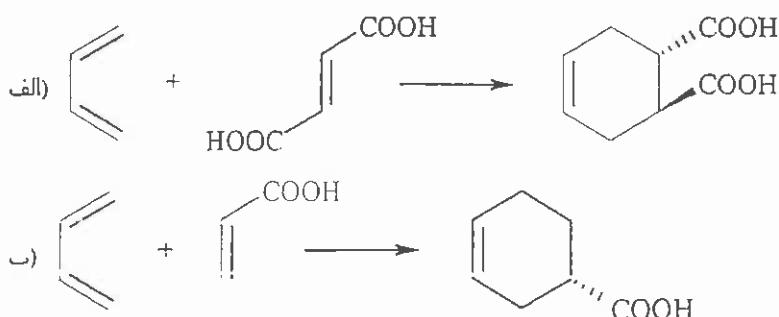
نکته: در اثر حرارت محصول سینتیکی (endo) به محصول ترمودینامیکی (exo) تبدیل می‌شود.

### ویژگی‌های واکنش دیلز آلدز:

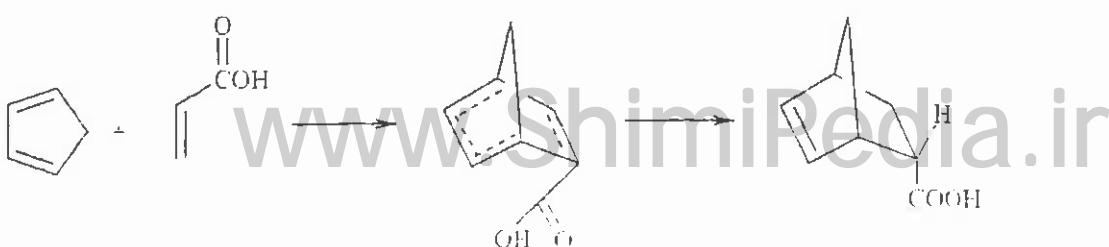
۱- دی‌ان باید به فرم s-Trans باشد. فرم s-Cis واکنش نمی‌دهد.

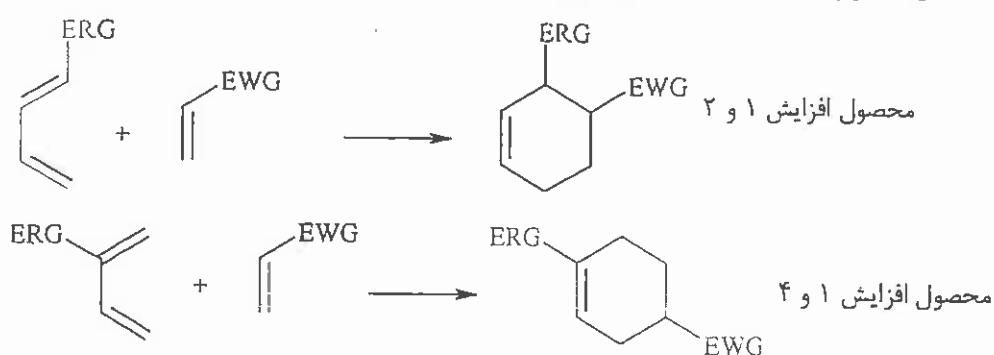
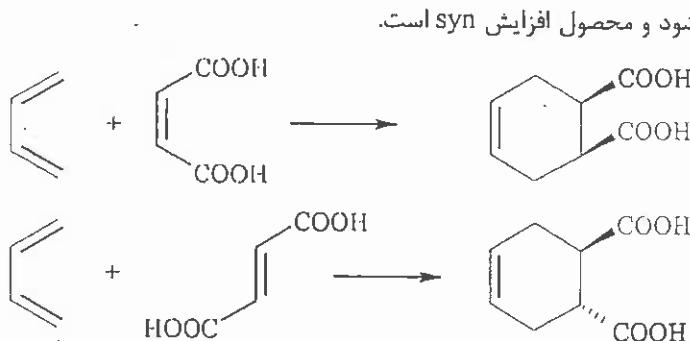
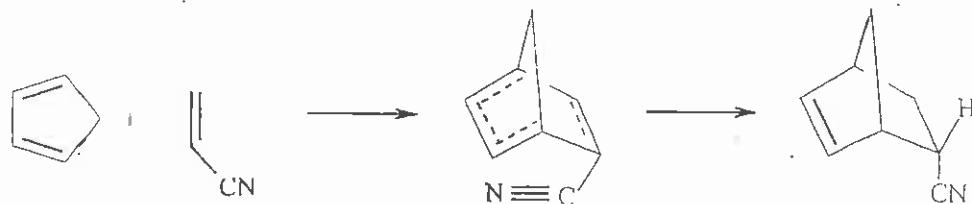


۲- هرچه دی‌ان یرالکترون‌تر و دی‌انوفیل کم الکترون‌تر باشد سرعت واکنش دیلز آلدز بهتر انجام می‌شود. مثلاً در میان واکنش‌های زیر، واکنش (الف) سریع‌تر است.



۳- در واکنش دیلز آلدز محصول عمده اندو است. علت این بیدیده با قاعده آلدز بیش‌بیش می‌شود. یعنی در واکنش دیلز آلدز محصول عمده محصولی است که خداکثر نهم و انباستگی غیراسبابی در حالت گذار منتهی به آن محصول، ایجاد شود.

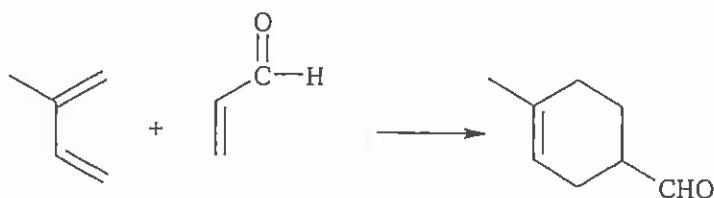




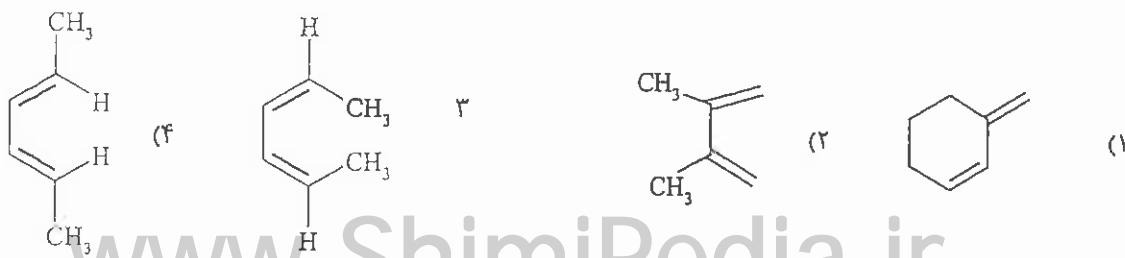
گروه الکترون دهنده: ERG

گروه الکترون کشنده: EWG

مثال:



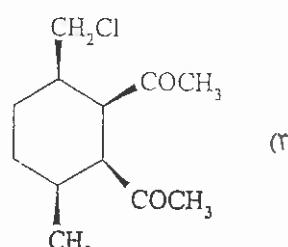
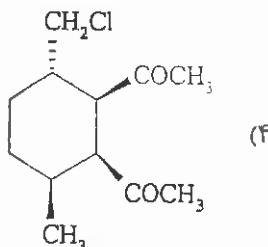
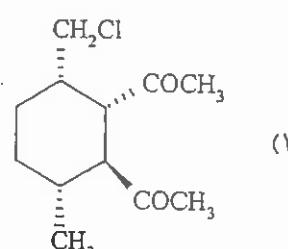
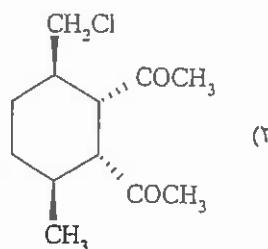
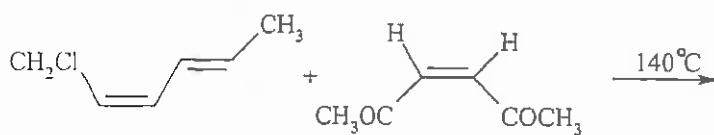
تمرین: سرعت واکنش دیلز آلدر در کدام یک از دیانهای زیر بیشتر است؟



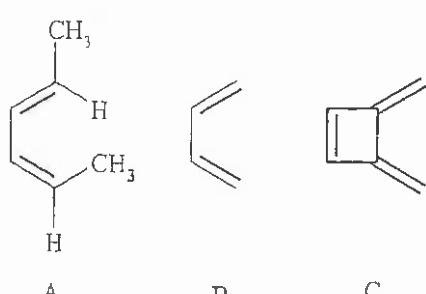
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

دیانهای Cis و با مزاحمت فضایی کمتر بهتر واکنش می دهند (البته دیانهایی که گروه دهنده دارند).

تمرین : محصول واکنش زیر کدام است؟



تمرین : براساس افزایش سرعت در واکنش دیلز آلدر مرتب کنید؟



B > A > C (۱)

C > A > B (۲)

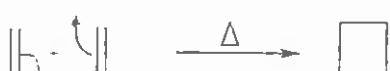
A > C > B (۳)

A > B > C (۴)

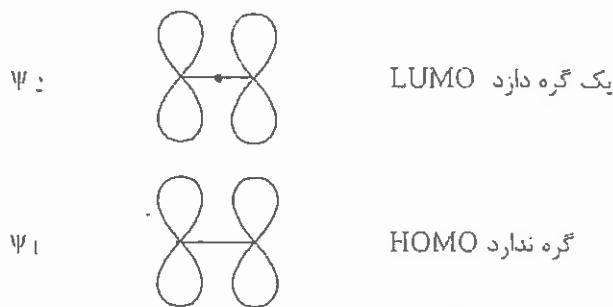
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

واکنش سیکلواوادیشن ۴n :

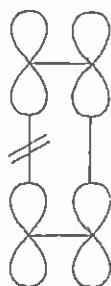
واکنش زیر را در تراپیط حرارتی در نظر بگیرید.



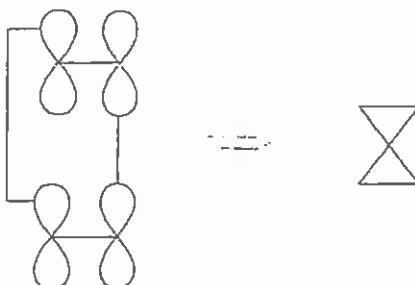
اگر دو اینیلن بخواهد در شرایط حرارتی واکنش بدهد HOMO ( $\psi_1$ ) از یکی و LUMO ( $\psi_2$ ) از دیگری واکنش می‌دهد.



این افزایش به صورت supra - supra (تکرخ) مجاز نیست چون لپهای هم‌فاز با هم همبوشانی نمی‌کنند.

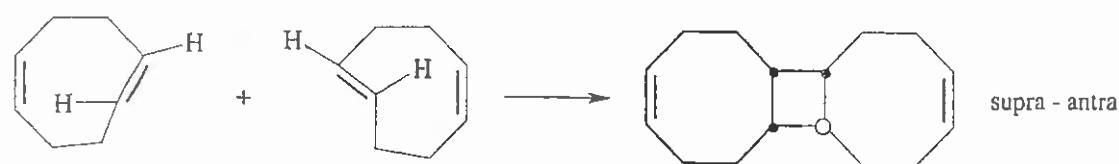


برای افزایش به صورت supra - antra (دورخ) شکل هندسی تابخورده حاصل می‌شود که ناپایدار است. زیرا از لحاظ هندسی کشش و ناپایداری زیادی ایجاد می‌کند و مجاز نیست.



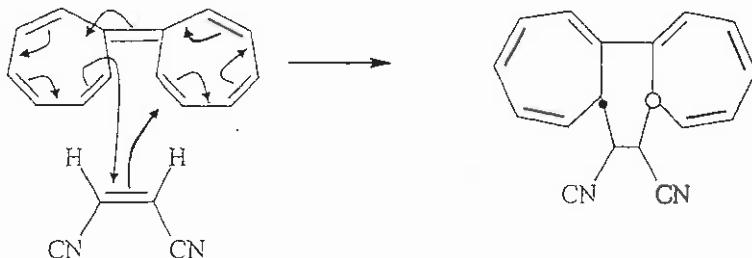
پس به طور کلی واکنش  $[2 + 2]$  یا  $4n$  حرارتی مجاز نیست، به استثنای موارد زیر:

۱- اگر در مولکولی پیوند دو گانه ناپایداری وجود داشته باشد در شرایط حرارتی واکنش  $4n$  انجام می‌گیرد.



این ترکیب پیوند دو گانه ترانس درون مولکولی دارد که سبب ناپایداری مولکول و انجام واکنش حلقه‌زایی  $4n$  می‌شود.

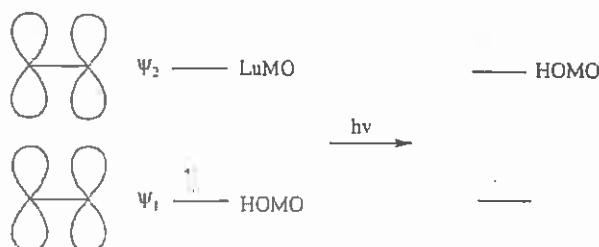
۲- در صورتی که واکنش سیکلو ادیسن  $4n$  به حلقه‌های بزرگ‌تر منجر شود انجام پذیر است.



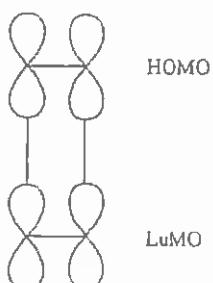
(نقشه توپر هیدروژن‌های رو به ما هستند و نقطه توخالی هیدروژن‌هایی هستند که از ما دور می‌شوند)

### بررسی واکنش $4n$ در شرایط نوری

در شرایط نوری الکترون  $\psi_2$  اتیلن به  $\psi_2$  برانگیخته می‌شود.



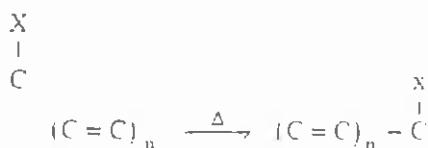
که HOMO حاضر را با LUMO دیگری همپوشانی می‌کند و این همیوشنانی از لحاظ تقارنی مجاز است.



بعنی واکنش سیکلوادیسن  $4n$  در شرایط نوری به صورت supra-supra (نکره) مجاز است.

### ۳- واکنش سیگماتروپیک:

شكل کلی این واکنش‌ها به صورت زیر است:



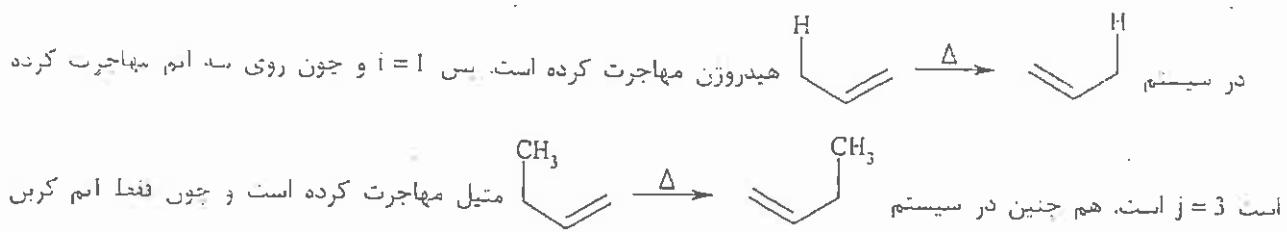
این واکنش‌ها را به صورت ریبر ساشن می‌شنهم.

[i . j] X shift

۱: تعداد اتم‌های درگیر در مهاجرت

۲: تعداد کرس‌هایی که می‌توانند مهاجرت کنند

۳: نیم نیمه‌هایی که مهاجرت نمی‌کنند



در گیر مهاجرت است  $i = i$  و  $j = j$  است. مهم‌ترین جایه‌جایی‌ها عبارتند از:

$[1, 7]$  H shift (3)

$[1, 7]$  R shift (6)

$[1, 5]$  H shift (2)

$[1, 5]$  R shift (5)

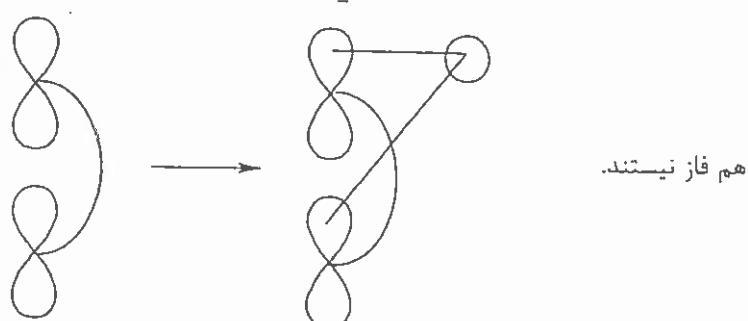
$[1, 3]$  H shift (1)

$[1, 3]$  R shift (4)

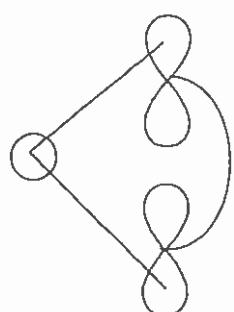
(7) نوآورایی  $[3, 3]$  کپ و کلایزن

( $[1, 3]$  H shift) : این نوآورایی از نظر یک واکنش همزمان Concerted امکان‌پذیر نیست. زیرا اگر از سمت بالا باز شود و در همان

جهت بسته شود، از لحاظ تقارنی مجاز نیست.



و اگر بخواهد از سمت پایین بسته شود فشار زاویه‌ای زیادی ایجاد می‌شود که از نظر هندسی مجاز نیست. پس  $[1, 3]$  در شرایط حرارتی به صورت Concerted مجاز نیست.



فشار هندسی بالایی را ایجاد می‌کند.

( $[1, 5]$  H shift) : این جایه‌جایی به صورت supra faical مجاز است. یعنی پیوند هیدروژن از هر سمتی شکسته شود از همان سمت نیز بسته می‌شود.

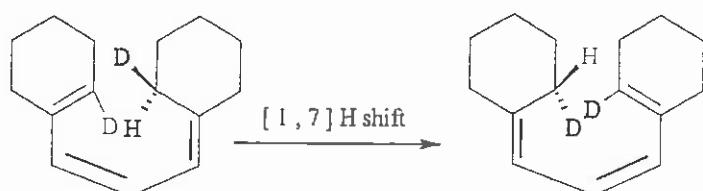
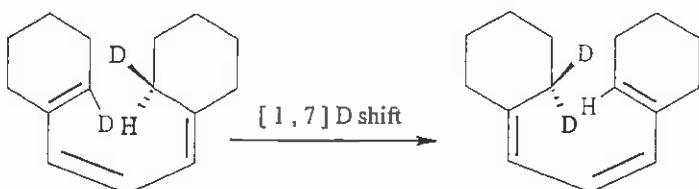


[1, 7] : این جابجایی به صورت antra facial مجاز است. یعنی بیوند هیدروژن از هر سمتی شکسته شود از سمت دیگر

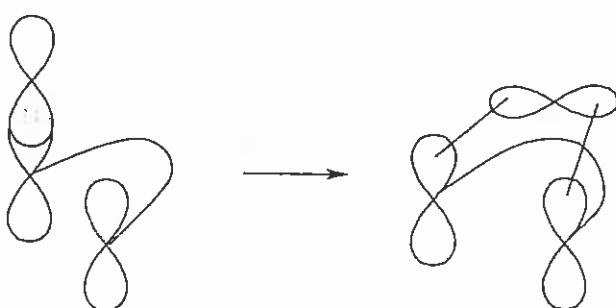
بسته می‌شود.



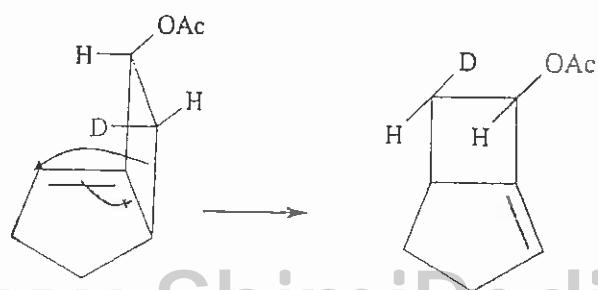
مثال :



[1, 3] : این جابجایی با وارونه شدن کنفیگوراسیون کربن مهاجرت کننده همراه است.



مثال :

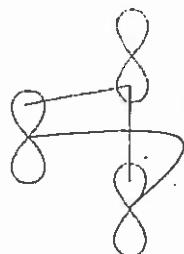


**www.ShimiPedia.ir**

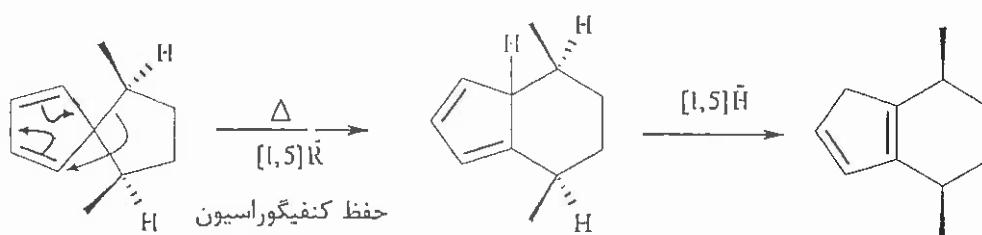
OAc و H با هم سین هستند.

D و OAc با هم سین هستند.

۵ - به صورت  $[1,5]$ -Alky shift و حفظ کنفیگوراسیون کربن مهاجرت کننده اتفاق می‌افتد.

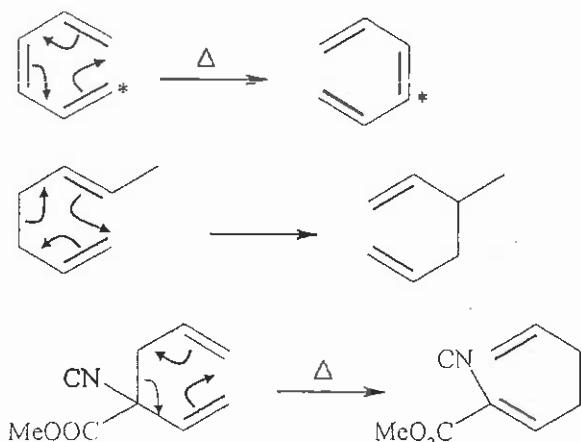


مثال :

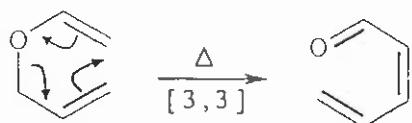


۶ - واکنش‌های سیگماتروپیک [3,3] : این واکنش‌ها شامل دو دسته نوآرایی کپ (cope) و کلایزن است.

الف) نوآرایی کپ:

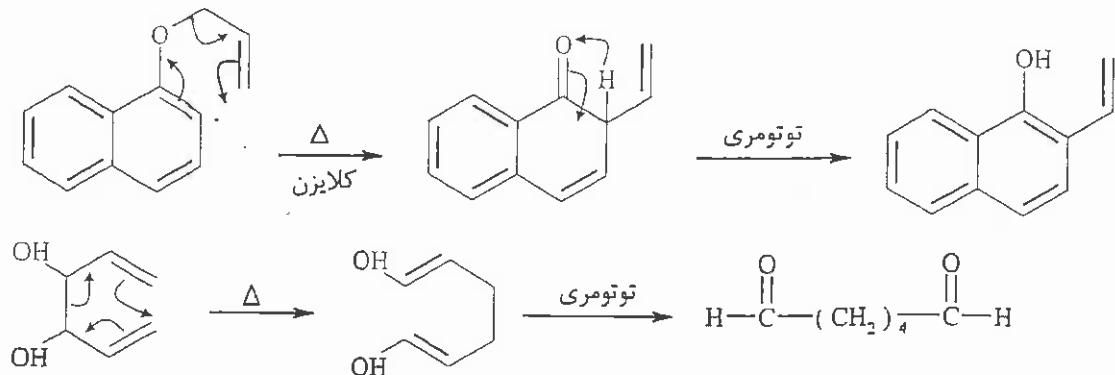


ب) نوآرایی کلایزن:

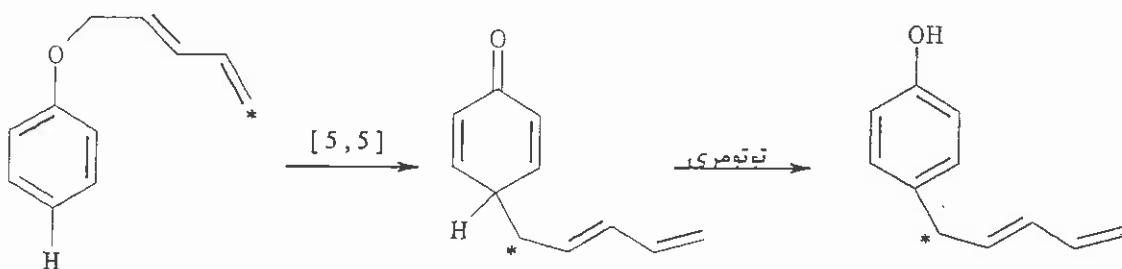


وبیل آلیل اتر

مثال:

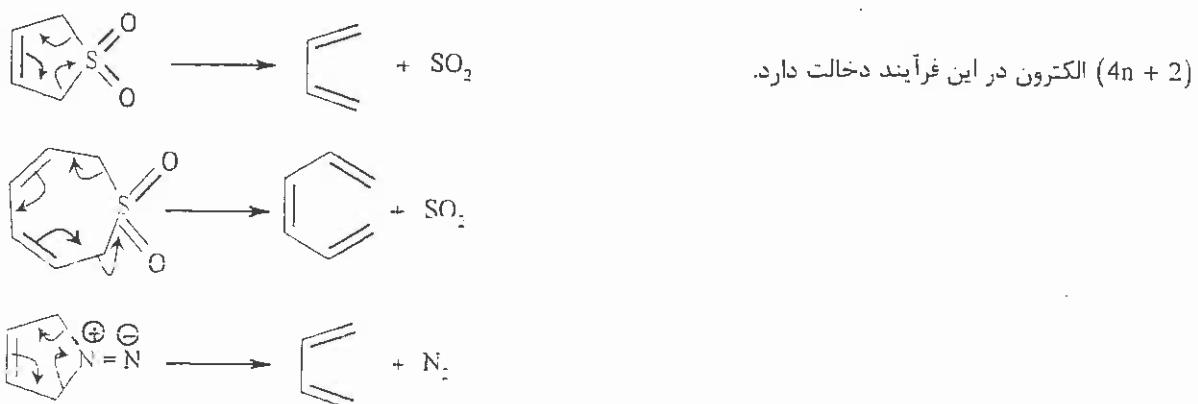


۷ - واکنش سیگماتروپی [5,5]: سیستم آلیل پنج کربن و سیستم مهاجرت کننده نیز پنج کربن دارد.



#### ۴- واکنش‌های چله تروپیک:

این واکنش‌ها هم‌زمان بوده و شامل خروج یک جزء پایدار مثل  $N_2$  یا  $SO_2$  یا  $CO$  است.



سُؤالات یايان فصل شانزدهم

(۷۳) درودی

۱- سطوح اندی، اور بیتل های مولکولی اتیلن بر اساس  $\alpha$  و  $\beta$  چه مقادیری است؟

$\alpha + \beta$ ,  $\alpha - \beta$

$\alpha - \beta, \alpha \in \Gamma$

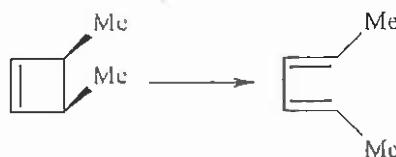
$$a - \beta, \alpha + \beta \in \mathbb{N}$$

M. B. C.

حل : گزینہ ۲ صحیح می باشد۔

( ۷۰ روای )

۲- رای، واکنش، زیر گدام شرایط مناسب است؟



۱) فتویلیز - باز شدن با حرکت ناهمسو

۲) فتهیل - باز شدن با حرکت همسو

۳) بازشدن گرمایی با حرکت ناهمسو

#### ۴) بازسدن گرمایی با حرکت همسو

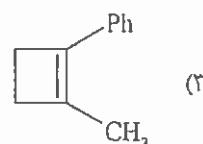
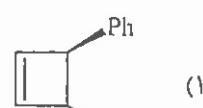
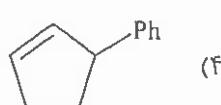
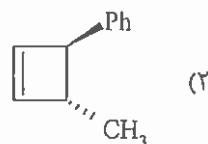
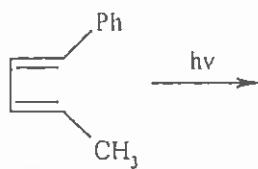
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

نوری حرارتی

ناہم سو ۴۱

### ۳- محصول واکنش زیر کدام است؟

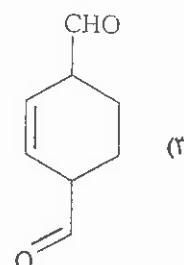
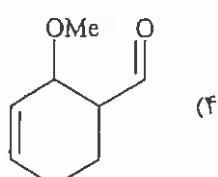
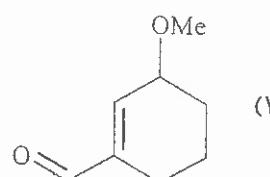
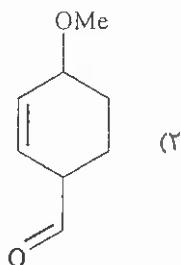
(۷۷) ورودی



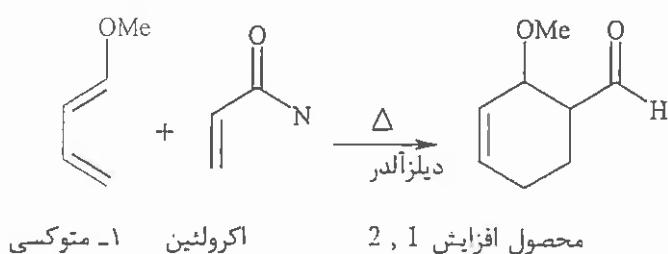
حل : گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

(ورودی ۲۳)

۴ - از گرم نمودن ۱ - متوكسی بوتادین یا اکرولثین منحصراً در اثر حرارت کدام محصول تولید می‌شود؟



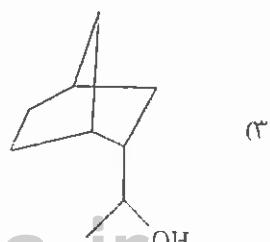
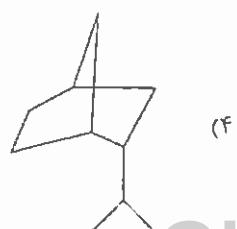
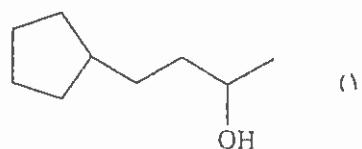
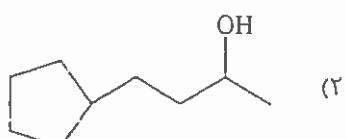
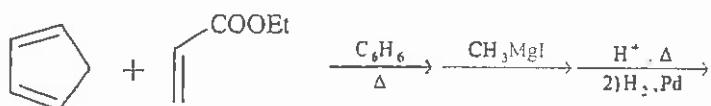
حل ، گزینه ۴ صحیح می‌باشد.



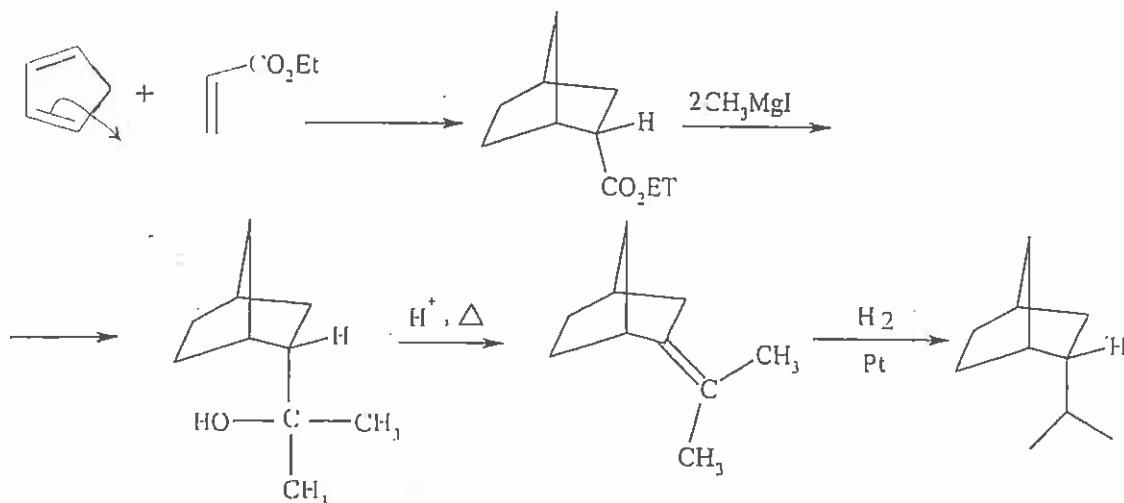
بوتادین

(ورودی ۲۴)

۵ - محصول واکنش زیر چیست؟

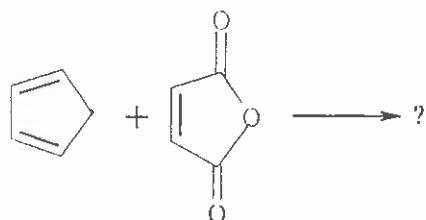


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.



(ورودی ۷۲)

۶ - محصول واکنش زیر در حرارت اتاق عبارت است از:



۲) محصول کنترل سینتیکی و Exo است.

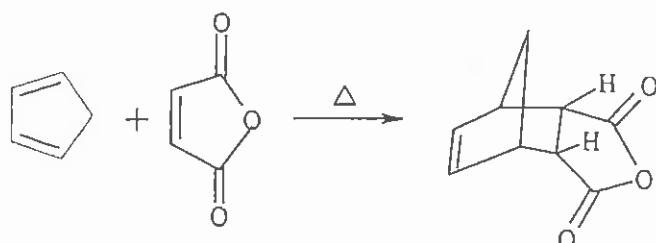
۱) محصول کنترل ترمودینامیکی و Exo است.

۴) محصول کنترل ترمودینامیکی و Endo است.

۳) محصول کنترل سینتیکی و Endo است.

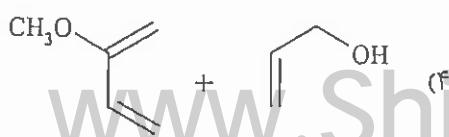
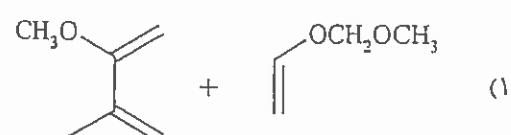
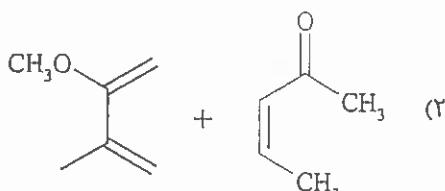
حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

قاعده آلد (متن درس)



(ورودی ۸۰)

۷ - کدام واکنش سریع تر انجام می شود؟

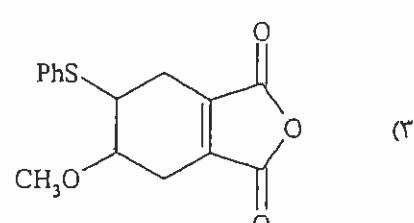
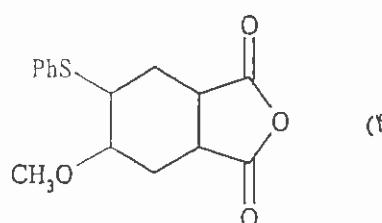
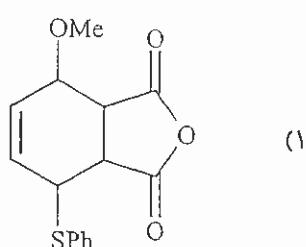
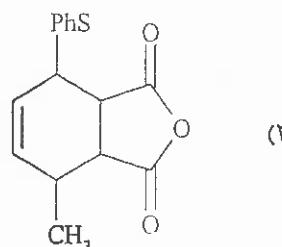
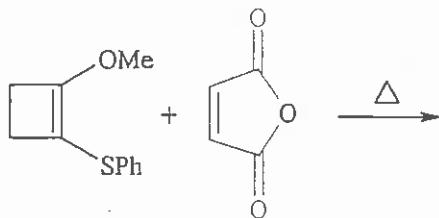


حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

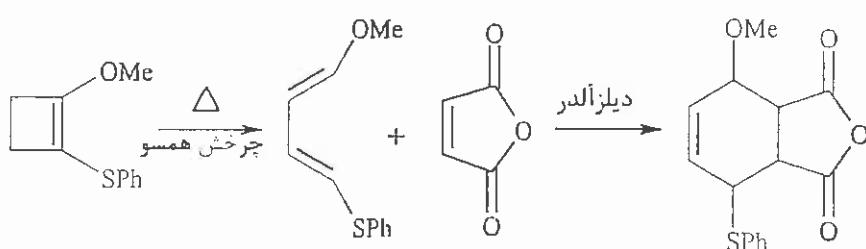
اگر در واکنش دیلز-آلدر روی آلن گروه کشنده و روی دی ان گروهدهنده باشد واکنش سریع تر است.

( ورودی ۷۹ )

۸ - محصول اصلی واکنش زیر چیست؟

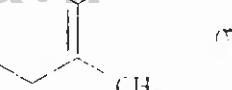
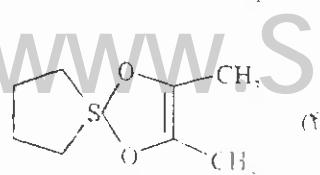
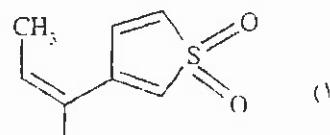
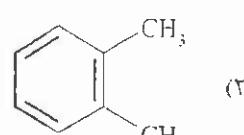
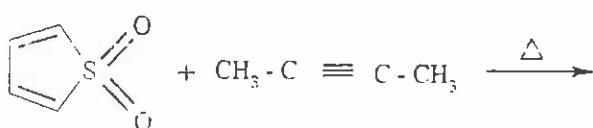


حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

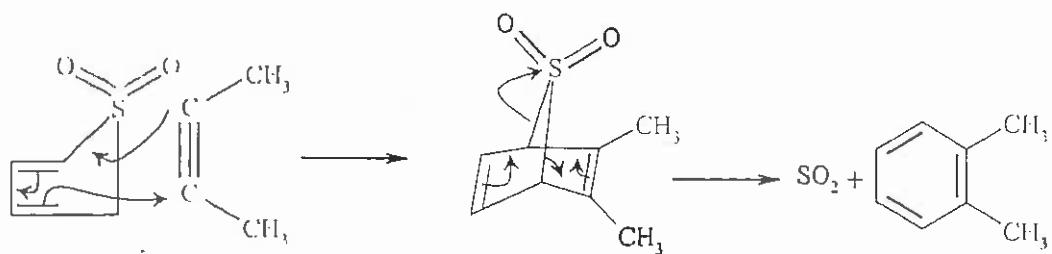


( ورودی ۷۸ )

۹ - محصول واکنش زیر چیست؟

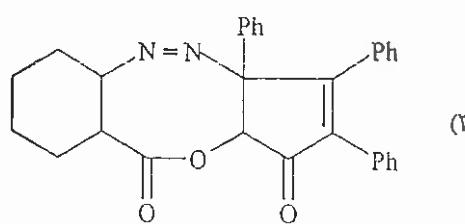
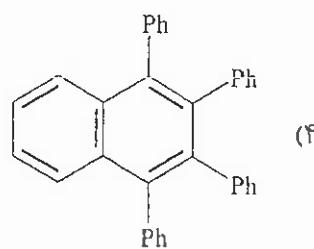
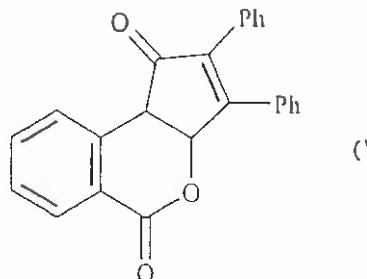
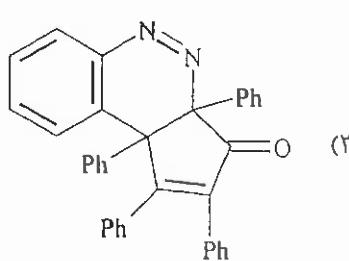
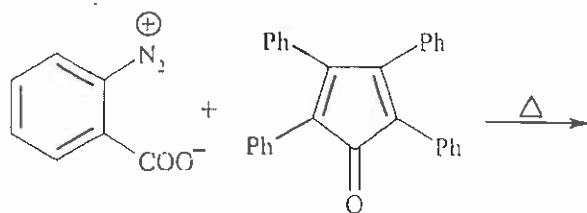


حل : ثربند ۲ صحیح می باشد.

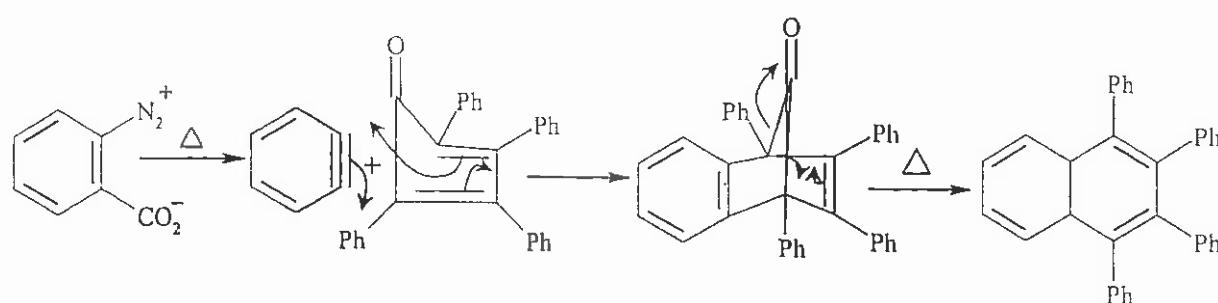


(ورودی YY)

۱ - محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

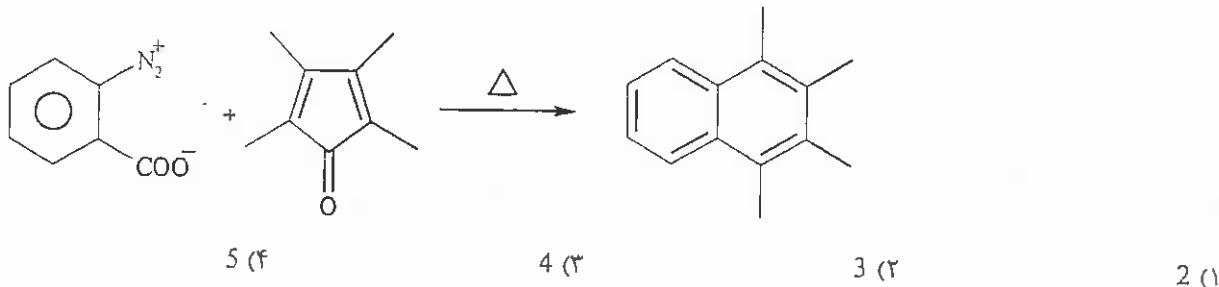


حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.

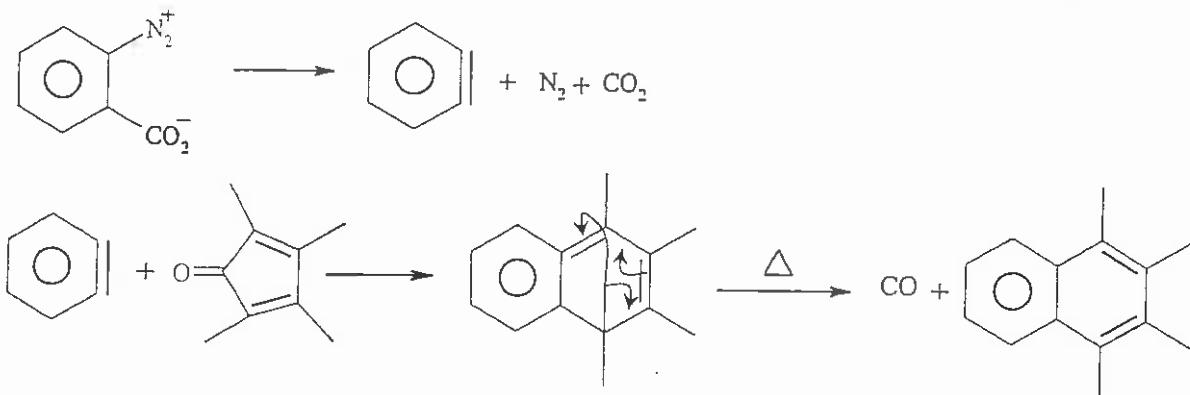


(ورودی ۸۶)

۱۱ - در واکنش زیر چند نوع گاز آزاد می‌شود؟



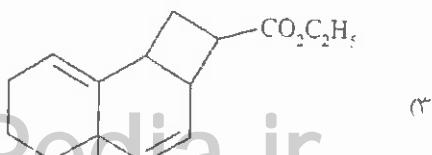
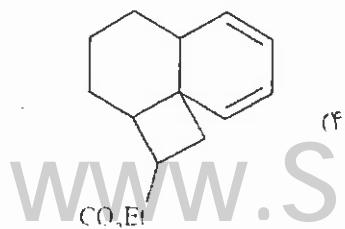
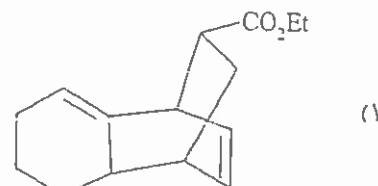
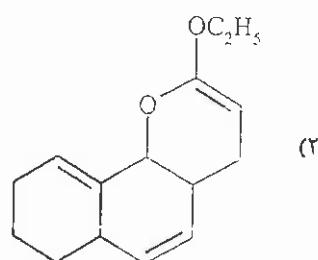
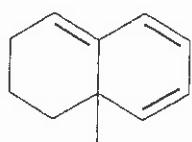
حل : با توجه به این که واکنش از مسیر تولید بتزاین عبور می‌کند و سپس یک واکنش [۲ + ۲] انجام می‌شود.



لذا سه نوع گاز  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  آزاد می‌شود. گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

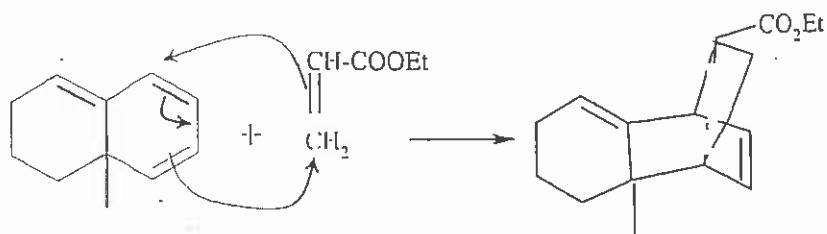
(ورودی ۷۶)

۱۲ - محصول واکنش مقابل کدام است؟



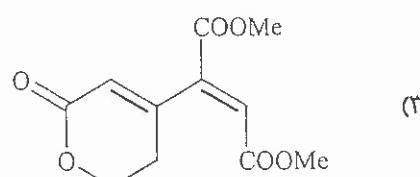
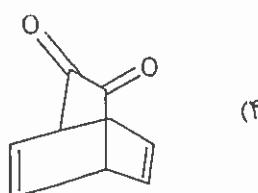
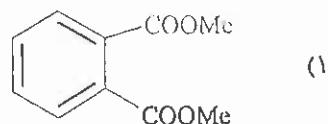
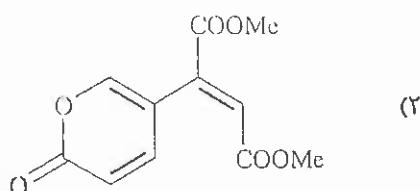
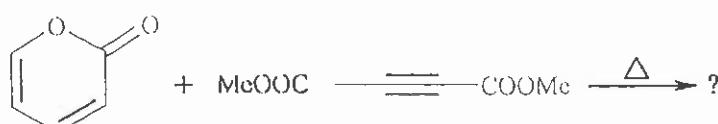
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

واکنش دیلز آدر [4 + 2]



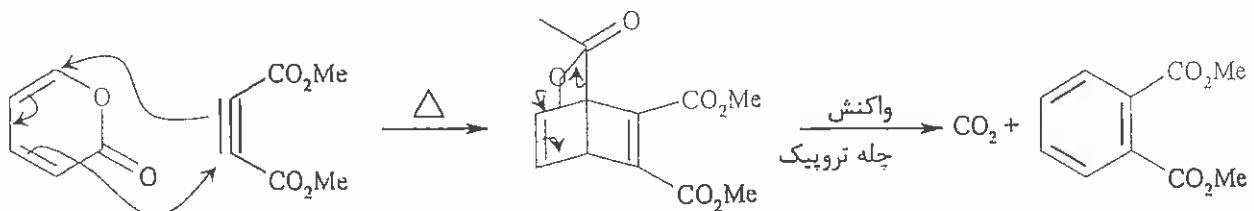
(ورودی ۱۳)

۱۳ - محصول واکنش مقابل کدام است؟



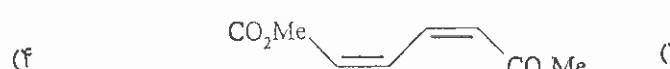
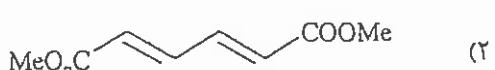
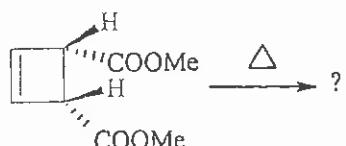
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

واکنش دیلز آدر و سپس واکنش چله تروپیک

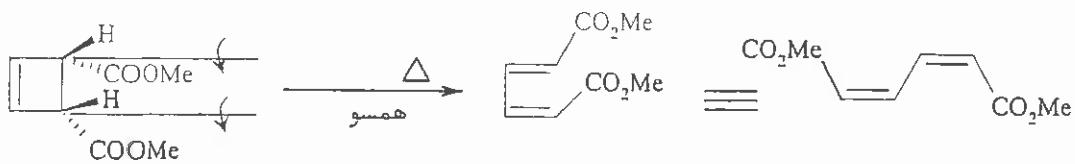


(ورودی ۱۴)

۱۴ - محصول اصلی واکنش زیر کدام است؟

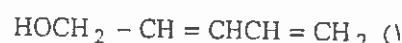
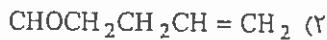


حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.



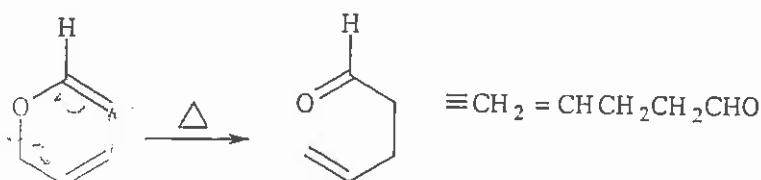
(ورودی ۷۵)

۱۵ - ترکیب مقابل در اثر حرارت به کدام ترکیب نوآرایی می کند؟



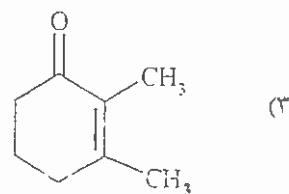
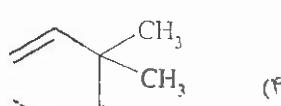
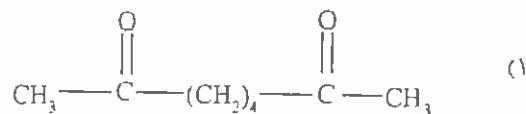
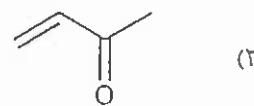
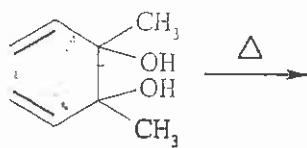
حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

نوآرایی کلایزن



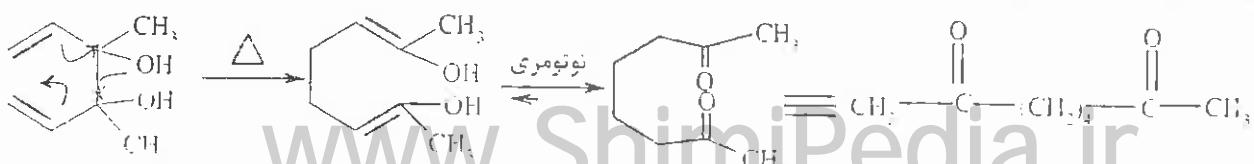
(ورودی ۷۶)

۱۶ - محصول واکنش زیر یک جذب در  $1751\text{cm}^{-1}$  دارد، ساختار آن چیست؟



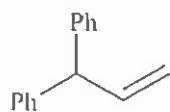
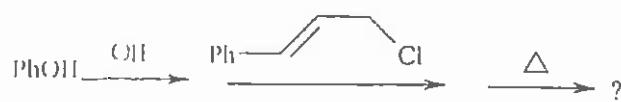
حل : گزینه ۱ صحیح می باشد.

اس جذب نشان دهنده گروه کربوکسیل است. واکنش کلایزن صورت می گیرد و به دنبال آن یونومری انجام می بود.



(ورودی ۸)

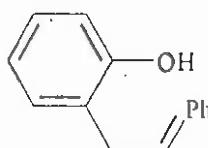
۱۷ - محصول نهایی واکنش مقابله کدام است؟



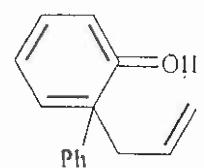
(۲)



(۱)

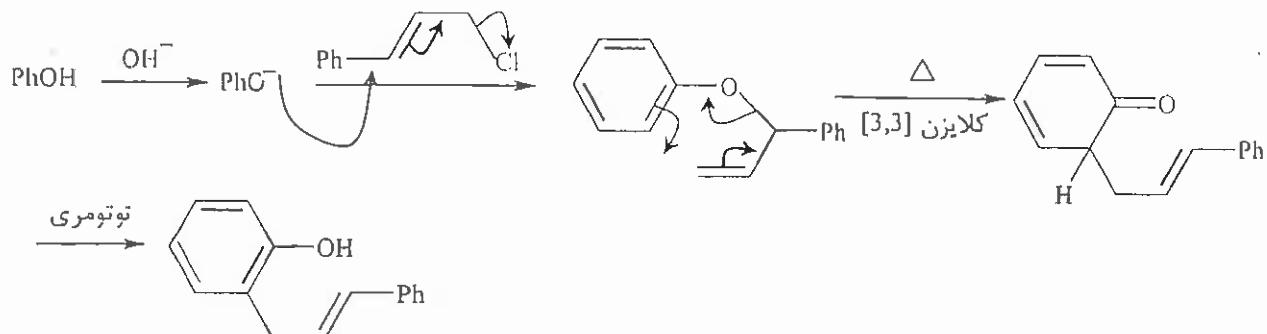


(۴)



(۳)

حل : گزینه ۴ صحیح می باشد.



۱۸ - با وجود خاصیت دهنگی الکترون توسط OH خاصیت اسیدی ارتوهیدروکسی بنزوئیک اسید از بنزوئیک اسید بیشتر است.

(ورودی ۶۹)

زیرا:

(۱) ممانعت فضایی خاصیت دهنگی OH را ضعیف می کند.

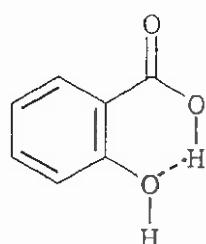
(۲) پیوند هیدروژنی درون مولکولی باعث افزایش خاصیت اسیدی می شود.

(۳) عامل OH همواره از طریق رزونانس الکترون می دهد و از طریق القای الکترون می گیرد و القای همواره مهمتر است.

(۴) افزایش قدرت اسیدی با نامتناظر شدن مولکول رابطه دارد.

حل : گزینه ۲ صحیح می باشد.

پیوند هیدروژن درون مولکولی زیر باعث افزایش قدرت اسیدی و آزاد شدن بهتر  $\text{H}^+$  اسیدی می شود.



(ورودی ۷۸)

۱۹ - سرعت تعویض هیدروژن - دوتیریم در حضور  $\text{K}^\oplus \text{NH}_2^\ominus / \text{NH}_3$  در کدام ترکیب بیشتر است؟

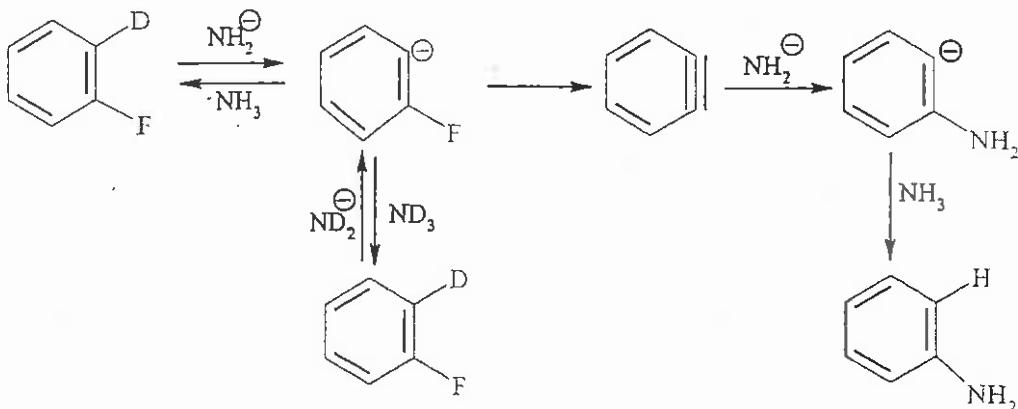
P -  $\text{C}_6\text{H}_4\text{DF}$  (۱)

O -  $\text{C}_6\text{H}_4\text{DF}$  (۲)

m -  $\text{C}_6\text{H}_4\text{DF}$  (۳)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$  (۴)

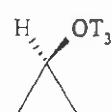
حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.



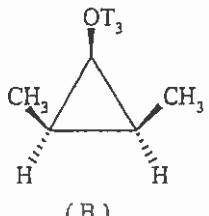
در بقیه گزینه ها برای تشکیل بنزاین دو تریم کنند نمی شود.

(ورودی ۸۵)

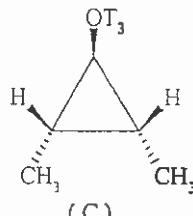
۲۰ - ترکیبات زیر را برحسب سرعت سولولیز در استیک اسید مرتب کنید.



(A)



(B)



(C)

A > B > C (۱)

B > C > A (۲)

C > B > A (۳)

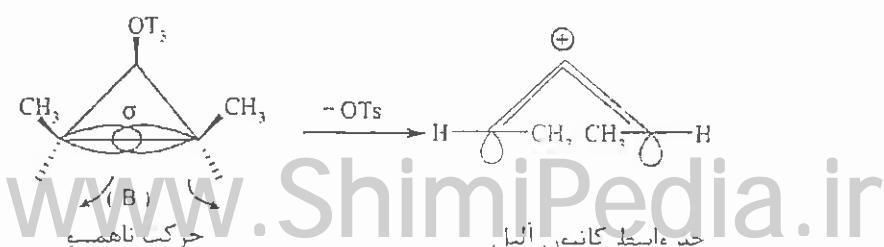
B > A > C (۴)

حل : گزینه ۳ صحیح می باشد.

در اثر سولولیز کربوکاتیون تشکیل می شود که گروه های دهندۀ متیل آن را پایدار می کنند پس  $B > A$  است. اما در مورد مقایسه ترکیب B و C در نگاه اول به نظر می رسد که به واسطه مزاحمت فضایی متیل ها در B خروج OTs سریع تر باشد. ولی مشاهدات تجربی نشان می دهد که ترتیب سرعت ها به صورت زیر است:

	ترکیب	A	B	C
۱	سرعت نسبی	1	4	420000

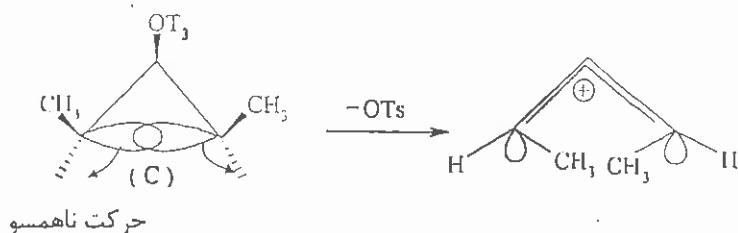
زیرا در اینجا یک واکنش  $4n + 2$  که شامل تکته سدن بیوند σ با دو الکترون است، صورت می گیرد. چرخن اوربیتال های پیوند σ باید طوری باشد که در سمت آنتی نسبت به OTs قرار بگیرد و به خروج یون توسلات کمک کند. و جون واکنش در ثراپت حراری انعقاد می افتد چرخن به صورت ناهم می است.



www.ShimiPedia.ir

در آینجا حد واسطه کروه آلی به دلیل مزاحمت فضایی دومتیل به راحتی تنکیل نمی‌شود و نابایداری انجاد می‌کند. سه حالت‌گذار مسیهی به آن انرژی زیادی دارد.

برای ترکیب (۱)

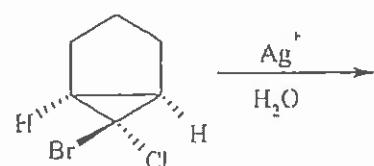


اور بیتال (۲) به خروج OTs کمک می‌کند، زیرا چرختن آن‌ها برای این‌که در جهت آنتی نسبت به OTs قرار گیرد بدون مزاحمت فضایی است.

C > B > A

بنابراین

تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



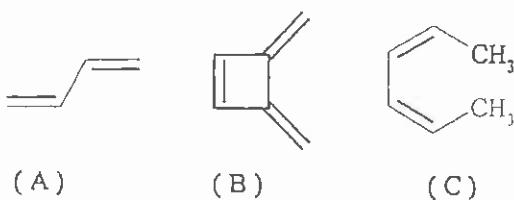
Ag Br (۱)

Ag Cl (۲)

Ag Br + Ag Cl (۳)

(۴) به دلیل نابایداری کربوکاتیون حاصل واکنش نمی‌دهد.

تمرین : ترتیب واکنش پذیری ترکیبات زیر در واکنش دیلز آلدز چگونه است؟



C > B > A (۱)

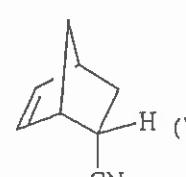
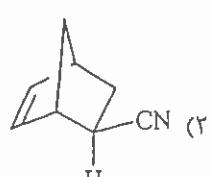
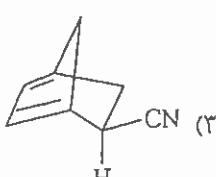
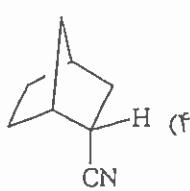
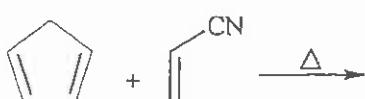
C > A > B (۲)

B > A > C (۳)

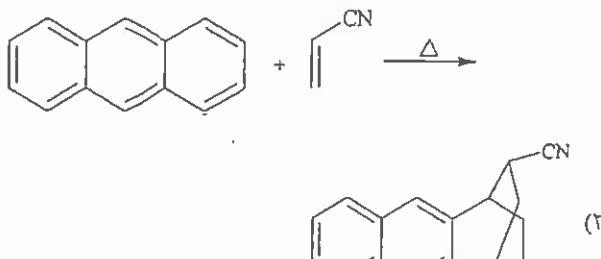
A > B > C (۴)

(ورودی ۷۶)

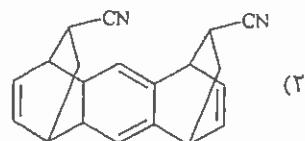
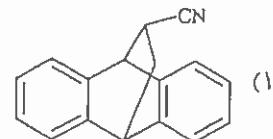
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



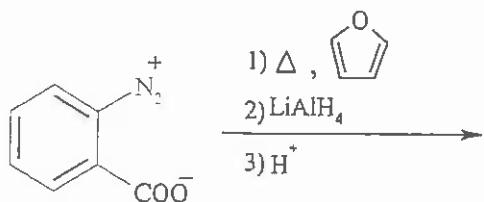
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



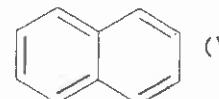
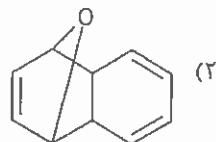
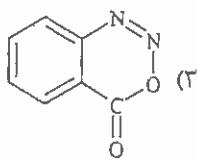
۴) هیچ کدام



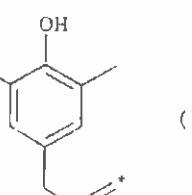
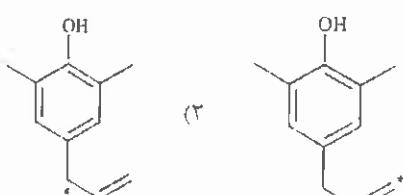
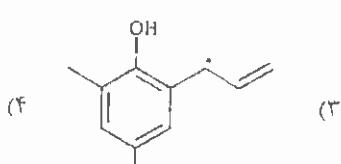
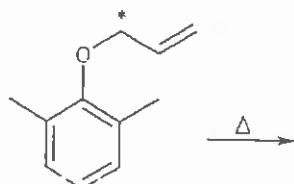
تمرین : محصول نهایی واکنش زیر چیست؟



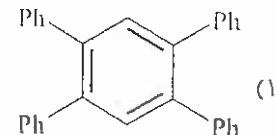
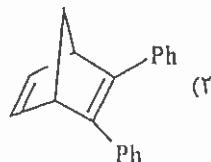
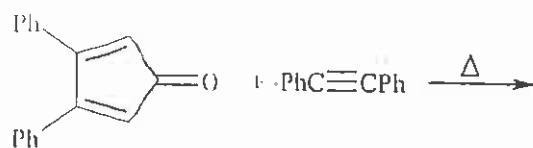
۳ و ۱ (۴)



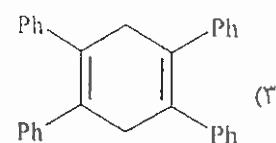
تمرین : محصول واکنش زیر چیست؟



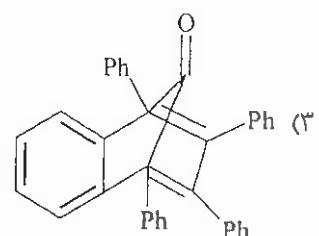
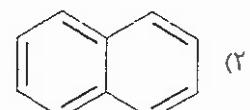
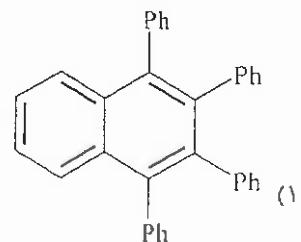
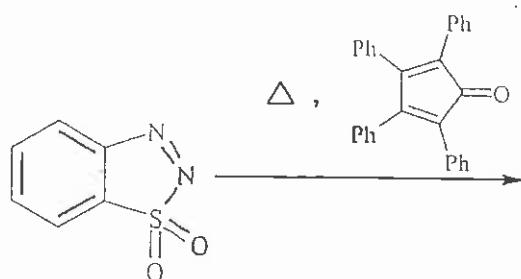
تمرین : محصول نهایی واکنش زیر چیست؟



(۴) هیچ‌کدام

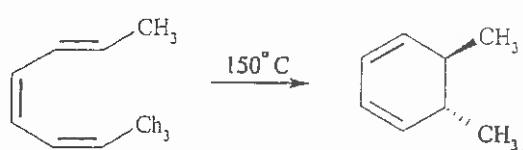


تمرین : محصول نهایی واکنش زیر چیست؟



(۴) هیچ‌کدام

(۸۶) (ورودی)



Sigmatropic rearrangement (۲)

ene reaction (۴)

electrocyclic reaction (۱)

Cycloaddition reaction (۳)

حل : گزینه ۱ صحیح است.